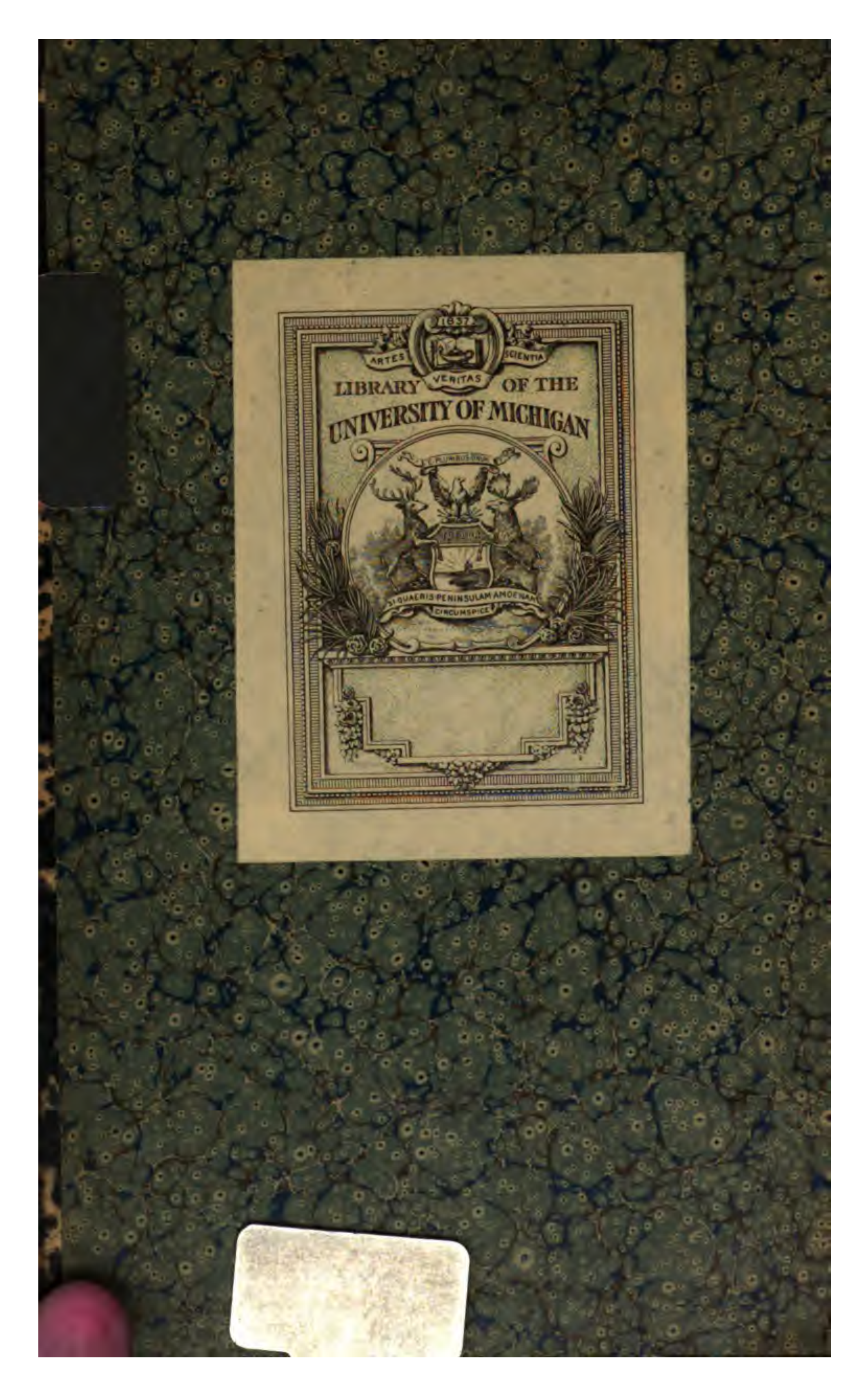

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

QUATRIÈME SÉRIE.

TOME VINGT-TROISIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE ARNOUS DE RIVIÈRE ET Ce, RUE RACINE, 26.

JOURNAL

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PAR

MM. BUSSY, F. BOUDET, CAP,
BOUTRON-CHARLARD, FREMY, BUIGNET, GOBLEY, LÉON SOUBEIRAN,
POGGIALE, REGNAULD, LEFORT ET PLANCHON,

CONTENANT

LES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,

UNE REVUE MÉDICALE,

Par M. le Professeur GUBLER,

UNE REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

Par M. MÉHU,

ET

UNE REVUE DES TRAVAUX CHIMIQUES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. JUNGFLEISCH

CORRESPONDANTS :

GIRARDIN, à Rouen.
MORIN, à Genève.
SOBRERO, à Turin.
BÉCHAMP, à Montpellier.
REDWOOD, à Londres.
MALAGUTI, à Rennes.
JOHN ELIOT HOWARD (F. R. S.), à Londres.
DE VRY, à La Haye.
CHRISTISON, à Édimbourg.
JACQUEMIN, à Nancy.
DRAGENDORFF, à Dorpat.

Quatrième série.

TOME VINGT-TROISIÈME.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE DE PARIS

17, place de l'École-de-Médecine.

1876

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

IVe SÉRIE. — TOME XXIII. — ANNÉE 1876, 1re PARTIE.

Recherches sur la constitution des sels et des acides dissous; par M. Berthelot.

1° Les études accomplies dans ces derniers temps, par les méthodes thermiques, ont conduit à des notions nouvelles sur les caractères des acides et des bases et sur leur énergie relative. Celle-ci, en effet, peut être appréciée d'après le degré inégal de la décomposition des sels mis en présence de l'eau, à dose progressivement croissante; décomposition qui se traduit par des dégagements ou des absorptions de chaleur. Les acides forts et les bases fortes, dissous à l'avance et séparément dans une proportion d'eau convenable et unis à équivalents égaux, forment des sels neutres stables, en dégageant une quantité de chaleur à peu près constante pour les divers acides et bases de cette catégorie, et qui ne varie guère par l'addition d'une nouvelle proportion d'eau, ou d'une base soit identique, soit différente de celle qui est déjà entrée en combinaison. D'où je conclus que l'eau ne tend pas à séparer un tel acide et une telle base, au moins d'une manière appréciable. Tels sont les chlorures, les azotates, les sulfates neutres formés par les alcalis fixes.

2° Les acides faibles se distinguent, parce qu'ils forment

dans leur union avec les bases, même avec les bases fortes, des sels décomposables par l'eau ; je dis décomposables d'une manière progressive, croissant avec la proportion d'eau et décroissant avec la proportion de base ou d'acide excédant.

La marche de cette décomposition n'est pas toujours la même : tantôt elle augmente peu à peu, soit indéfiniment, soit jusque vers une certaine limite, avec la dose de l'eau. Voilà ce que j'ai observé dans l'étude des borates, des carbonates, des cyanures, des sulfures, des phénates alcalins, et même dans l'étude des sels des acides gras : acétates, butyrates, valérianates, qui forment la transition entre les sels des acides forts et ceux des acides faibles.

Tantôt, au contraire, la décomposition du sel neutre est accomplie presque intégralement par les premières additions d'eau ; de telle façon que le thermomètre signale aussitôt une absorption de chaleur à peu près égale au dégagement accompli dans la formation initiale du sel alcalin : tel est le cas des alcoolates alcalins, c'est-à-dire des combinaisons alcalines dérivées de l'alcool ordinaire, de la mannite, de la glycérine, etc.

3° Ajoutons que l'action décomposante de l'eau sur le sel est plus marquée, comme on devait s'y attendre, quand les sels sont formés par les bases faibles, telles que les oxydes métalliques. Pour de tels sels, la décomposition est évidente, même lorsqu'ils sont formés par des acides forts, et plus encore par des acides faibles.

Les sels ammoniacaux formés par les acides forts donnent déjà quelques indices d'une décomposition, qui devient bien plus manifeste avec les acides faibles : le carbonate neutre d'ammoniaque et le phénate de la même base, par exemple, étant décomposés bien plus rapidement par l'eau que les carbonates ou les phénates des alcalis fixes. J'ai tiré parti de cette circonstance pour constater la formation du carbonate d'ammoniaque, par voie de double décomposition entre les carbonates alcalins et les azotate, chlorhydrate, sulfate d'ammoniaque dissous ; et je crois avoir démontré que la base forte et l'acide fort s'unissent de préférence pour former le sel le plus stable, dans les dissolutions, en laissant l'acide faible à la base faible : ce qui est une conséquence nécessaire de l'état de dé-

composition plus ou moins avancé du sel formé par l'acide fort et la base forte.

4° Quelques mots sur les hypothèses à l'aide desquelles on peut rendre compte de l'action inégale de l'eau sur les sels des acides forts et des acides faibles. Il ne serait pas impossible que la stabilité des sels alcalins des acides forts fût due à la circonstance suivante : la formation des hydrates définis résultant de l'union de l'eau avec l'acide et la base, pris séparément et dans les conditions des expériences, dégagerait une somme de chaleur moindre que la formation du sel neutre lui-même. Réciproquement, si les sels alcalins des acides faibles sont décomposés par l'eau, c'est peut-être à cause de la prépondérance des effets thermiques dus à la formation des hydrates de l'acide et de la base, sur ceux qui résultent de la formation du sel neutre. Si la décomposition demeure incomplète, c'est parce que ces hydrates sont en partie dissociés, et qu'il ne peut s'en former en général, dans la réaction de l'eau sur les sels, une dose supérieure à celle qui subsisterait au sein de la dissolution aqueuse, à la température et dans les conditions des expériences. Cette interprétation, que je donne avec réserve, parce qu'elle ne saurait être complétement établie dans l'état présent de nos connaissances, ramènerait toute la statique des sels dissous au troisième principe de la Thermochimie, je veux dire au principe du travail maximum.

Les conséquences que l'on peut déduire des notions ainsi acquises sur les acides forts et les acides faibles sont presque inépuisables. Sans prétendre les développer dans toute leur étendue, je demande cependant la permission de dire quelques mots sur la composition des sels précipités, sur les effets de l'évaporation des solutions salines, sur l'emploi du tournesol dans le dosage volumétrique des acides et des bases, enfin sur la nature des acides à caractères mixtes.

5° Jusqu'à quel point l'état de décomposition partielle des sels des acides faibles, en présence de l'eau, peut-il se traduire, dans la précipitation des sels insolubles, par voie de double décomposition ? C'est ce qu'il importe d'examiner ici. A première vue, il semblerait que le précipité doit reproduire dans sa composition les mêmes variations que le sel dissous dont il

dérive. Cependant, en y réfléchissant, on voit qu'il ne saurait en être ainsi, et que le précipité doit répondre au sel le plus basique, toutes les fois que la liqueur n'est pas modifiée, dans son degré primitif de neutralité, par la formation du précipité, de façon à acquérir l'aptitude à exercer une réaction nouvelle sur ce précipité.

Soit, par exemple, du carbonate neutre de soude ou même d'ammoniaque, formé dans les rapports de 1 équivalent d'acide ($CO^2 = 22^{gr}$) pour 1 équivalent de base (NaO ou AzH^3, HO): ce sont des sels cristallisés, bien définis; mais quand on les a dissous dans l'eau, la liqueur formée renferme à la fois un bicarbonate, un carbonate neutre et un alcali libre, tenus en équilibre entre eux et avec l'eau qui les dissout (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XXIX, p. 480). Versons-y une dose équivalente de chlorure de calcium: le carbonate neutre d'ammoniaque et le chlorure de calcium produiront aussitôt un carbonate de chaux correspondant; ce qui fera disparaître le carbonate neutre d'ammoniaque actuellement existant dans la liqueur. Mais aussitôt le bicarbonate et l'alcali libre qui coexistaient dans cette même liqueur deviennent susceptibles de réagir l'un sur l'autre, à cause de la disparition de l'un des composants de l'équilibre initial; ils reproduiront donc une certaine dose de carbonate neutre d'ammoniaque, que le chlorure de calcium détruira aussitôt; et la même chaîne de phénomènes se reproduira, jusqu'à séparation totale du carbonate de chaux ordinaire. Avec les carbonates de potasse ou de soude, l'effet initial pourra être un peu plus compliqué, à cause de la formation possible d'une certaine dose de chaux libre et de bicarbonate de chaux, en partie dissous en partie précipités en même temps que le carbonate normal de chaux; mais l'existence simultanée des deux premiers corps n'étant pas compatible, ils réagiront aussitôt l'un sur l'autre: ce qui ramènera tout à l'état de carbonate de chaux normal, comme précédemment.

On voit par là comment les sels insolubles devront correspondre au sel basique que l'on a dissous, toutes les fois que le sel insoluble est stable par lui-même et que le sel alcalin que l'on a dissous subsiste en partie dans les liqueurs, sans avoir

été, soit complétement détruit, soit partiellement changé en quelque autre sel plus basique.

Mais il en serait autrement si le sel insoluble éprouvait une décomposition spontanée, comme il arrive aux carbonates de zinc ou de cuivre ; ou bien encore, si le sel alcalin dissous formait une certaine proportion d'un sel plus basique que lui dans les liqueurs, comme il paraît arriver au phosphate de soude ordinaire. Dans un cas comme dans l'autre, le précipité renferme un excès de base et sa formation change les rapports existant dans la liqueur entre l'acide et la base. Par suite, le système initial est remplacé par un nouveau système, c'est-à-dire par un équilibre nouveau, impliquant l'existence d'un excès d'acide ; or ce dernier est susceptible de réagir sur le précipité pris isolément, de façon à en modifier la composition, ou à en arrêter la formation à une certaine limite. Les mêmes observations s'appliquent au cas où le précipité renfermerait un excès d'acide, par rapport aux proportions d'acide et de base contenues dans la liqueur.

6° Les notions acquises ou précisées par la Thermochimie sur la nature différente des acides peuvent être vérifiées par diverses épreuves, tirées des caractères physiques des dissolutions. Je rappellerai spécialement les épreuves fondées sur l'évaporation, qui ont été employées par divers savants depuis quelque temps. Toutes les fois que l'acide d'un sel est volatil, on peut mettre en évidence la décomposition partielle du sel, et même la mesurer jusqu'à un certain point, en évaporant ses dissolutions. La même épreuve s'applique aux sels ammoniacaux, par suite de la volatilité de l'ammoniaque. On arrive ainsi, sur la stabilité des sels, à des conclusions tout à fait analogues à celles qui résultent de l'étude thermométrique : les alcoolates, formés par l'alcool ordinaire, étant complétement décomposés, et les acétates manifestant une certaine décomposition, ainsi que les sels ammoniacaux, en général ; tandis que les chlorures et les azotates des bases alcalines fixes ne perdent aucune trace d'acide pendant l'évaporation. Si l'on insiste ici sur ces expériences, c'est qu'elles fournissent une contre-épreuve très-nette et très-sensible de nos conclusions ; cependant elles sont moins décisives pour la théorie, à mon

avis, que les résultats thermiques, parce que ces derniers sont obtenus dès la température ordinaire, et, ce qui est capital, sans aucune séparation des composants du système, qui demeure homogène pendant la durée des réactions.

7° Contrôlons les conclusions déduites de ces observations, en montrant qu'elles sont conformes aux connaissances générales, mais un peu vagues, que les chimistes avaient déjà acquises par l'étude des réactions réciproques entre les sels et les acides, et, spécialement, par la réaction des divers acides sur la teinture de tournesol. Quelques observations ne paraîtront peut-être pas superflues, pour manifester l'origine et la valeur de cette concordance.

On peut établir, en effet, les raisons théoriques en vertu desquelles les acides forts sont reconnus par leur réaction sur la teinture de tournesol : cette réaction n'exprime autre chose que le déplacement d'un acide faible et coloré en rouge, déplacement qui s'opère jusqu'à la dernière trace de l'acide fort, sans qu'un phénomène de partage appréciable intervienne pour le limiter. Les procédés usités dans le dosage alcalimétrique des acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, mettent en évidence ce déplacement total, mais il n'a lieu que pour les acides et les sels incapables d'être décomposés par l'eau d'une manière sensible. Dès qu'un sel alcalin éprouve un commencement de décomposition sous l'influence de l'eau, le dosage alcalimétrique de l'acide correspondant devient moins net, parce que la portion de base libre dans les liqueurs forme quelque dose de sel bleu avec l'acide du tournesol ; ce qui réclame un excès plus ou moins grand de l'acide soumis au dosage pour compléter la mise en liberté de l'acide du tournesol, ou plus exactement pour réduire graduellement la dose du sel bleu que forme l'alcali à une proportion telle, que ses effets tinctoriaux ne soient plus manifestes. Ces effets sont déjà très-sensibles avec les acétates et autres sels alcalins formés par les acides gras ; ils le sont également, quoique en sens inverse, dans le dosage de l'ammoniaque. Ils le deviennent davantage, à mesure que croît la dose de base mise en liberté par la réaction de l'eau sur les sels neutres ; de telle façon que l'acide borique, l'acide phénique, les alcools susceptibles de donner naissance à des

sels alcalins ne peuvent être dosés par les procédés alcalimétriques ordinaires.

8° Des effets analogues se retrouvent dans l'étude des acides à fonction mixte, mais avec une complication plus grande. En effet, les épreuves thermiques conduisent à établir l'existence de certains acides à caractères mixtes, qui forment avec les alcalins plusieurs séries de sels : les uns stables, à la façon des sels des acides forts ; les autres qui contiennent un excès de base et qui sont décomposables par l'eau jusqu'à la limite de cet excès de base, à la façon des sels des acides faibles : tels sont les carbonates, les salicylates, les lactates, les sulfhydrates, les sulfites, etc. Cette distinction répond à l'existence des acides à fonction mixte, établie en chimie organique par de tout autres méthodes, c'est-à-dire par l'étude des fonctions et des réactions génératrices.

Tantôt l'action de l'eau sur cet ordre de sels ne s'exerce que peu à peu et croît lentement avec la proportion du dissolvant : ce qui arrive pour les carbonates, les sulfites, les borates, par exemple ; de tels acides ne peuvent être évidemment dosés par les méthodes alcalimétriques ordinaires. Tantôt, au contraire, la décomposition du sel alcalin par l'eau croît assez vite pour ne laisser subsister dans une liqueur un peu étendue que des traces négligeables des sels basiques, à côté des sels normaux correspondant à la fonction acide proprement dite : tel est, en effet, le cas de l'acide lactique, qui tend à se réduire au rôle monobasique ; celui des acides tartrique et malique, qui sont ramenés au rôle bibasique, etc. En présence de beaucoup d'eau, les corps de ce dernier groupe se réduisent donc à la fonction acide pure et simple, comme le prouve la mesure des quantités de chaleur dégagées dans ces conditions, ainsi que la possibilité de doser ces acides par les méthodes alcalimétriques ordinaires.

On conçoit comment l'application de ces notions générales doit conduire à des méthodes nouvelles pour étudier et définir la constatation des acides : nous en avons fait, M. Louguinine et moi, l'application aux acides citrique et phosphorique.

Sur le rôle de l'acide carbonique dans le phénomène de la coagulation spontanée du sang; par le Dr Frantz Glénard (de Lyon).

Dans une note insérée dans ce recueil, t. XXII, p. 340, MM. Mathieu et Urbain écrivent ceci :

« ... M. F. Glénard admet que c'est la constitution même du « vaisseau qui met obstacle à la coagulation, et il ajoute que « ses segments d'artère, remplis de sang, peuvent être impuné« ment plongés dans tous les gaz, CO^2 compris, sans qu'il y ait « coagulation. Ces dernières affirmations nous paraissent tout « à fait *inacceptables*..... »

C'est ce dernier terme seulement que je crois devoir relever ici ; car pour ce qui concerne le prétendu rôle spécifique fluidifiant de la paroi vasculaire, je demande à MM. Mathieu et Urbain la permission de les renvoyer à un travail dans lequel je ne consacre pas moins de quarante pages à accumuler les arguments propres à faire prévaloir une opinion diamétralement opposée à celle qu'ils me prêtent (1).

Quant à la question du rôle des gaz acide carbonique et oxygène en particulier, les résultats de mon expérience visée par MM. Mathieu et Urbain, résultats qui ne se sont jamais démentis dans mes mains, et dont je m'autorise pour conclure à la non-intervention de ces gaz dans le phénomène de la coagulation spontanée du sang de la saignée, ces résultats, dis-je, ne peuvent comporter aucune incertitude ; aussi MM. Mathieu et Urbain veulent-ils croire que j'ai pu opérer par un froid rigoureux qui expliquerait ainsi à leurs yeux le retard que j'ai observé dans la coagulation du sang de mes segments.

Eux-mêmes ont, du reste, répété mon expérience et plongé des segments dans l'acide carbonique ; mais, dans les conditions où ils ont opéré, le retard de la coagulation (qu'ils ont également noté) n'a pas dépassé trois quarts d'heure ou une heure pour le sang de chien, deux heures pour le sang d'âne. Il y a

(1) *Contribution à l'étude des causes de la coagulation spontanée du sang*, etc.; par F. Glénard. Paris, Savy, 1875.

là, entre les résultats de nos recherches, une divergence qui me surprend autant qu'eux.

Quant au retard observé par eux-mêmes, MM. Mathieu et Urbain ne le considèrent pas comme dangereux pour leur théorie ; ils affirment en effet que : 1° CO^2, « probablement gêné par la sortie de l'eau qui transsude d'une manière incessante », *endosmose très-lentememt* à travers la membrane ; 2° le pouvoir absorbant du sang pour CO^2 est considérable et la coagulation ne peut avoir lieu que si l'affinité spéciale des globules sanguins est satisfaite, c'est-à-dire « *ne se produit qu'au moment où le gaz acide peut exister à l'état libre dans le plasma* » : soit, dans leurs expériences, après deux heures au maximum.

J'ai donc dû écarter de mes recherches ces deux obstacles : membrane osmotique et globules rouges, que MM. Mathieu et Urbain opposent au libre contact de CO^2 avec la substance coagulable.

Exp. Un volumineux segment vasculaire, bien gorge de sang, fut enlevé entre deux ligatures, à la jugulaire d'un âne vivant. Le segment fut de suite partagé en deux moitiés égales, à l'aide d'une double ligature intermédiaire et l'on eut ainsi deux échantillons, soit A et B, du même sang, enlevé au même moment sur le même animal, par suite absolument comparables et pouvant se servir de témoin réciproque. On nota au moment de l'opération que le sang de la saignée de cet âne se coagulait en quatre minutes dans la palette.

Après trois quarts d'heure de suspension à l'air, les deux couches de plasma et de cruor étant bien nettement séparées (comme cela a lieu avec le sang de solipèdes, par le fait de la gravitation des hématies), on jette une ligature sur le segment un peu au-dessus de la zone de séparation (1), à chaque segment, et l'on évacue le cruor en coupant la ligature la plus

---

(1) Cette précaution est utile à prendre, si l'on veut se débarrasser des leucocytes en même temps que des hématies, car les leucocytes s'amassent dans les couches inférieures du plasma, immédiatement au-dessus du cruor ; or, MM. Mathieu et Urbain admettant l'absorption du CO^2 par les globules blancs, nous devions éliminer ces organites de la substance coagulable.

inférieure. Nos deux segments restent donc ainsi composés chacun de deux parties, partie supérieure gonflée par un plasma absolument privé de globules rouges, ainsi que le prouvent la transparence et la couleur blanc jaunâtre; partie inférieure en cul-de-sac, vide à parois adossées l'une à l'autre (1).

L'un des segments, B, servant de témoin, est laissé en repos, suspendu à l'air. Quant au segment A, qui pèse 19^{gr},50 (poids du plasma et de la tunique vasculaire : plasma = 15 grammes; paroi = 4^{gr}.50, comme cela fut établi à la fin de l'expérience), on le soumet aux manipulations suivantes:

Après avoir lavé avec de l'eau distillée la partie en cul-de-sac dont on avait évacué le cruor, on en adapte l'extrémité ouverte au tube abducteur d'un flacon à dégagement de CO^2, toutes précautions prises pour que ce gaz fût bien seul à dilater et remplir le manchon membraneux. Lorsque ce manchon fut bien distendu, on y enferma le gaz à l'aide d'une ligature qui permit de retirer le tube abducteur. En définitive, le segment A se trouve ainsi composé de deux parties séparées par une ligature intermédiaire : partie supérieure renfermant 15 grammes de plasma pur; partie inférieure renfermant environ 10^{cc} de CO^2 pur (ce gaz occupant à peu de chose près le même volume que le cruor dont le poids, mesuré après son évacuation, avait été trouvé de 13 grammes).

On enlève alors la ligature intermédiaire et le contact *direct* de l'acide carbonique avec le plasma se trouve ainsi réalisé ; en imprimant pendant quelques minutes des mouvements d'oscillation et de malaxation à ce mélange, on favorise et l'on voit par transparence le contact intime des bulles gazeuses avec le liquide plasmatique. Enfin le segment est placé au fond d'un récipient dans lequel on dirige un jet d'acide carbonique, de telle sorte que le plasma se trouve en contact direct avec ce gaz et indirect par l'intermédiaire de la paroi vasculaire.

Après une heure de séjour dans ces conditions, temps plus que suffisant pour la réfutation que je cherchais, puisque

(1) Les segments de plasma pur, plongés dans une atmosphère de CO^2, sont retrouvés fluides et spontanément coagulables après vingt heures de séjour dans ce gaz.

MM. Mathieu et Urbain admettent que la coagulation doit se déclarer aussitôt que CO^2 se trouve à l'état libre en contact avec le plasma, le segment fut ouvert et son contenu, parfaitement fluide, reçu sur un filtre. Au bout de vingt minutes la filtration était intégrale, rien ne restait sur le filtre, et, vingt autres minutes plus tard (1), le liquide filtré se présentait sous forme d'une masse solide, homogène, identique à la couenne qui surmonte le caillot du sang des solipèdes, cinq à dix minutes après la saignée.

Pendant ce temps, le plasma, témoin du segment B, fut également évacué, filtré, et l'on nota même durée pour la filtration, même durée pour la coagulation que pour le plasma du segment A.

Cette expérience me paraît assez décisive pour que je puisse me dispenser d'en citer d'autres. En même temps qu'elle confirme ou tout au moins rend *acceptables* mes premières affirmations, elle est simple, ses résultats faciles à contrôler et la conclusion en est légitimement la suivante :

L'acide carbonique ne joue aucun rôle dans le phénomène de la coagulation spontanée du sang de la saignée ;

En l'absence de toute autre cause de coagulation, la substance spontanément coagulable du sang peut rester impunément en contact direct avec l'acide carbonique sans être altérée en rien dans sa fluidité.

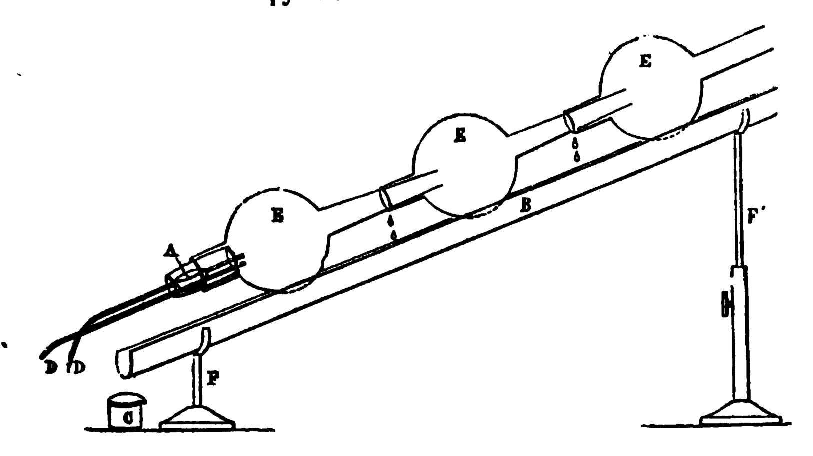
Appareil pour démontrer, dans les cours, la formation de l'acide sulfurique ; par M. Gossart, pharmacien et professeur de chimie à Arras.

Pour démontrer dans les cours la théorie de la formation de l'acide sulfurique, on se sert généralement d'un appareil consistant en un ballon dans lequel on fait arriver de l'air, de la

(1) Cette coagulation est ici causée par le contact avec le corps étranger ; j'ai démontré ailleurs (*op. cit.*) que sa lenteur doit être attribuée à la concentration du plasma. Pour en précipiter la coagulation, il suffit de l'étendre d'eau ou de le battre avec un agitateur.

vapeur d'eau, du bioxyde d'azote et de l'acide sulfureux, ce dernier produit lui-même par la décomposition de l'acide sulfurique.

Depuis quelques années, j'ai substitué un appareil fort simple, peu coûteux, qui imite beaucoup mieux ce qui se passe dans les fabriques, et qui produit à volonté de l'acide sulfurique, soit par la combustion du soufre, soit même par la distillation des pyrites.



A. Capsule en porcelaine placée dans un creuset ouvert aux deux bouts et lui-même s'adaptant dans le col du premier verre.
B. Gouttière en plomb communiquant avec les verres et pouvant recevoir l'acide.
C. Récipient.
DD. 2 tubes amenant dans le premier verre, l'un la vapeur d'eau, l'autre l'acide azotique ou du bioxyde d'azote.
EEE. Verres à quinquets entrant les uns dans les autres au nombre de cinq ou six et simulant les chambres en plomb.
FF'. Supports mobiles permettant d'incliner plus ou moins le tout afin de régler le courant.

A la place du récipient C, on peut mettre un appareil distillatoire qui rejetant la vapeur dans l'appareil, permet d'obtenir finalement de l'acide plus ou moins concentré.

Cet appareil se compose de six à huit verres de lampe très-renflés en boule, entrant les uns dans les autres et formant ainsi une espèce de colonne ou chapelet que l'on incline à volonté et maintenus d'une manière quelconque, la plus large ouverture en bas. Le premier, à partir du bas, a la gorge un peu plus large que les autres, afin d'y introduire un creuset

sans fond; on assujettit dans ce creuset une petite capsule en porcelaine et dans cette capsule du soufre, dans la panse du premier verre un peu d'acide azotique, dans celle du second un peu d'eau. Cela fait, on allume le soufre et l'on relève tout le système plus ou moins pour donner un léger courant ascendant. Alors on fait chauffer tour à tour l'acide azotique et la vapeur d'eau pour produire les effets désirables à la démonstration; l'acide ruisselle sur les parois et se rend dans chaque boule où il s'accumule. Si au soufre on veut substituer les pyrites, on introduit dans la gorge du premier verre une cornue de grès percée d'un trou de 1 à 2 centimètres vers son fond.

---

*Sur la présence d'un nouvel alcaloïde, l'*ergotinine, *dans le seigle ergoté;* par M. Ch. Tanret, pharmacien à Troyes (1).

Je viens de trouver, dans le seigle ergoté, un alcaloïde nouveau, solide et fixe. Comme divers produits mal définis portent déjà le nom d'*ergotine*, et que le donner à un nouveau corps serait encore augmenter la confusion, je propose de l'appeler *ergotinine*.

Cette substance n'existe d'ailleurs, dans le seigle ergoté, qu'en très-petite quantité; de plus, elle est extrêmement altérable à l'air, ce qui en rend l'extraction difficile et délicate.

Préparation. — On traite à deux reprises, par de l'alcool à 86° bouillant, le seigle ergoté réduit en poudre grossière, de manière à obtenir 2 parties de colature pour 1 d'ergot. On distille au bain-marie. Quand le résidu de la distillation est refroidi, on le trouve composé de 3 parties : une couche de graisse qui surnage, de la liqueur extractive et de la résine qui s'est déposée. On renferme la matière grasse dans un flacon bouché, on filtre rapidement la liqueur et on lave à l'éther le dépôt de résine.

Ce sont les deux premières subtances qu'on aura à traiter isolément pour en retirer l'alcaloïde.

On dissout la matière grasse dans l'éther qui s'est déjà

(1) Note présentée à l'Académie des sciences.

chargé de celle qui souillait le dépôt de résine; il en faut environ 250 grammes par kilogramme de seigle ergoté; puis, cette solution filtrée est agitée avec de l'acide sulfurique au 1/15, qui s'empare de l'ergotinine. On recommence ce traitement à plusieurs reprises. Enfin, les solutions aqueuses de sulfate d'alcaloïde, filtrées et lavées à l'éther qui leur enlève les matières grasses qu'elles contiennent encore, sont traitées par un excès de potasse et agitées avec du chloroforme. L'ergotinine mise en liberté y passe, et, pour la retirer, on n'a qu'à évaporer à l'abri de l'air.

Pour traiter la liqueur extractive, on la met à distiller au bain d'huile dans un courant d'hydrogène. Quand on juge que l'alcool qu'elle contenait encore a passé dans les premières portions, qu'il faut rejeter, on ajoute un léger excès de carbonate de potasse, et l'on continue la distillation. L'eau qu'on recueille alors tient en dissolution de la méthylamine et un autre corps très-odorant. Quand le liquide de la cornue est assez concentré pour faire craindre des projections, on y ajoute de l'eau chaude et l'on recommence à distiller. Si l'on agite la liqueur distillée avec du chloroforme, celui-ci se charge du corps qui vient d'être indiqué et qui me paraît être un alcaloïde volatil, se résinifiant très-vite à l'air. La petite quantité dont j'ai disposé ne me permet pas d'être absolument affirmatif sur ce point.

Dans le résidu sirupeux de la distillation, reste l'ergotinine. On l'acidule, on la lave à l'éther; puis on ajoute un léger excès de potasse et l'on agite avec du chloroforme qui dissout l'alcaloïde.

Propriétés. — Comme tous les alcaloïdes, ce nouveau corps a une réaction fortement alcaline et peut saturer les acides. Il donne des précipités avec l'iodure double de mercure et de potassium, avec l'iodure ioduré de potassium, l'acide phosphomolybdique, le tannin, le chlorure d'or, le chlorure de platine, l'eau bromée. Il est soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'éther; un caractère particulier est la facilité avec laquelle il s'altère sous l'influence de l'air.

La réaction la plus saillante de l'ergotinine est la couleur, d'un rouge jaune, puis d'un violet bleu intense, qu'elle prend

par l'acide sulfurique de concentration moyenne. Quand elle a été exposée à l'air pendant quelques minutes, la réaction perd de sa netteté et finit par ne plus se produire. Ses solutions salines deviennent promptement roses, puis rouges, sous l'influence de l'air.

J'ai observé, en outre, que, lorsqu'on distille la liqueur extractive avec une solution concentrée de soude ou de potasse, on n'obtient plus que des traces d'alcaloïde, mais une très-grande quantité de méthylamine, produit, sans doute, de sa décomposition. Dans une autre opération, où je l'avais fait évaporer assez longtemps à l'air, en la traitant par la potasse, je n'ai plus obtenu que de l'ammoniaque; tout l'alcaloïde avait disparu. La grande instabilité de cet alcaloïde peut expliquer la rapide altération de la poudre de seigle ergoté.

Note sur l'emploi du zinc pour prévenir les incrustations des chaudières à vapeur; par M. SERMANT, pharmacien à Marseille.

Dans la séance de l'Académie des sciences du 2 août 1875, M. Puiseux a présenté une note au nom de M. Lesueur, inspecteur des lignes télégraphiques, relative à l'emploi du zinc contre les incrustations des chaudières à vapeur. « Des lingots de zinc, placés dans une chaudière, dit ce dernier, protégent le fer du générateur contre les dépôts calcaires. Les dépôts sont peu adhérents et faciles à enlever. Il se passe ici une action galvanique très-simple; le zinc se dissout lentement et le fer est préservé des oxydations. »

Cette note renfermant des assertions contraires aux résultats fournis par l'analyse chimique, j'ai pensé qu'il serait utile de publier les recherches que j'ai faites sur cette question.

Le zinc n'empêche nullement les dépôts calcaires de se former. Il ne se dissout point. Il est uniquement destiné à prévenir l'usure des chaudières.

J'ai été chargé dans le courant de février 1875, par M. Vésigné, ingénieur en chef des chantiers des messageries maritimes à la Ciotat, de m'occuper de cette grave et intéressante question, qui me fut ainsi posée :

Depuis l'introduction des machines à vapeur à haute pression dans la marine, les générateurs sont attaqués rapidement et par plaques de 5 centimètres de diamètre environ pour des voyages d'un mois ; mais ces perforations grandissent en raison directe de la longueur du voyage effectué par les navires.

Sous le piston de la pompe qui refoule les eaux de condensation de la chaudière, ces perforations sont très-nombreuses, très-rapprochées, et la chaudière subit sur ce point une dégradation profonde. C'est pour obvier à ce grave inconvénient qui occupe tous nos ingénieurs qu'on a placé dans le générateur des plaques de zinc épaisses de $0^m,02$ sur $0^m,30$ de hauteur et distantes les unes des autres de $0^m,20$ dans la chaudière.

Après un voyage de Marseille à Londres, aller et retour, les plaques de zinc placées près du piston sont tout à fait détruites et l'on ne peut en retrouver les traces que dans les boues de la chaudière, tandis que celles qui sont plus éloignées sont seulement altérées ; leur état moléculaire est le même, les cristaux ont augmenté de volume, mais la chaudière n'est pas du tout attaquée.

Si le navire fait un voyage de Marseille en Chine, voyage dont la durée est de trois mois et demi, au retour les plaques de zinc ont toutes disparu, les cristaux se trouvent dans les boues de la chaudière par petites agglomérations et l'on remarque que la chaudière se trouve attaquée sous le trajet du piston de la pompe à refoulement.

Je me fis remettre par M. Vésigné :

1° Une plaque de zinc métallique destinée à être mise dans les chaudières ;

2° Ce même zinc altéré profondément, par suite d'un séjour dans les eaux des chaudières du navire l'*Euphrate* pendant un voyage de Marseille à Londres, aller et retour ;

3° Douze bouteilles d'un litre de capacité, contenant de l'eau puisée dans les chaudières de l'*Indus*, dans laquelle se trouvaient immergées des plaques de zinc métallique qui ont été altérées par suite d'un voyage de ce navire de Marseille à Londres aller et retour.

Zinc métallique. — On est tout d'abord frappé de la grande impureté de ce métal, qui ne peut être attribuée qu'à sa préparation. Ce zinc, en effet, est obtenu par des débris de ce métal trouvés épars çà et là dans l'atelier, il est formé aussi par des débris de soudure de plombiers. Il contient de l'étain et du plomb en assez grande proportion, plus des traces d'arsenic et de fer.

Dans 100 parties de zinc on trouve : zinc, 96; étain, 1,90; plomb, 1,60 ; fer et arsenic, 0,50.

*Morceaux de zinc altérés dans les chaudières du navire l'*Euphrate. — Ce zinc se présente en morceaux à peu près d'égale grosseur, d'un aspect mat, terreux, conservant sa forme cristalline primitive avec régularité, ayant subi une transformation moléculaire qui a gonflé cette forme cristalline et l'a rendue friable. Ce changement d'état se poursuit profondément dans toutes les parties du métal.

L'analyse chimique confirme pleinement les données physiques de ce nouveau composé. La totalité du zinc est passée à l'état d'oxyde et de sous-oxyde, tandis que le plomb et l'étain sont restés à l'état métallique.

La proportion de l'étain et du plomb n'a pas changé. Mais une observation tout aussi importante au point de vue des faits que nous recherchons est que la quantité d'oxygène trouvée (16,46 p. 100) est insuffisante pour former avec le zinc (79,88) l'oxyde ZnO. En effet, 79,88 donneraient naissance à 99,40 de ZnO.

Il est donc manifeste que le zinc est en partie à l'état de sous-oxyde Zn^2O.

*Eau des chaudières de l'*Indus. — Le problème à résoudre dans l'analyse de cette eau était de rechercher le zinc en dissolution, sous quel état il s'y trouvait, les acides organiques gras ou dérivés. Cette eau est légèrement trouble, par le repos elle devient claire, laissant au fond du vase un dépôt peu abondant.

Elle n'a aucune réaction acide. Sa densité est de 1,040. Soumise à l'évaporation à 110°, elle laisse un résidu fixe de 70 à 72 grammes par litre. Ce résidu, qui est déliquescent, est composé de : sel marin, chlorure de magnésium, sulfate de magnésie et chlorure de calcium.

En un mot elle a la composition de l'eau de mer qui se trouverait dans un état de concentration double ou triple de l'eau ordinaire.

Si l'on calcine ce résidu au rouge blanc dans un creuset de platine, il se dégage une odeur de glycérine ; le produit devient noirâtre sur ses bords.

Quant à la présence du zinc dans l'eau, il est impossible d'en découvrir des traces en dissolution.

Il est donc permis de conclure, avec les renseignements fournis par les diverses analyses, que les corps gras ou leurs dérivés ne jouent aucun rôle dans le phénomène de désagrégation et d'oxydation des plaques de zinc. Ce phénomène d'oxydation ne peut s'expliquer que par la décomposition de l'eau en présence du zinc ; c'est une propriété inhérente à ce corps, connu déjà depuis longtemps dans l'histoire chimique de ce métal.

Dans les chaudières à vapeur où l'eau bout à 135° (3 atmosphères), la décomposition de l'eau doit être singulièrement favorisée. Il est bien évident que c'est à cette réaction que l'on doit attribuer l'altération du zinc dans les chaudières.

L'examen physique des plaques de zinc altéré confirme pleinement cette manière de voir. On observe que chaque cristal de zinc s'est transformé en oxyde de zinc en conservant sa forme : et si l'on remarque de nombreux vides dans les lames corrodées, ces vides sont causés, non pas par une action dissolvante qui aurait attaqué plutôt certains cristaux que d'autres, mais bien par la dilatation mécanique qu'a causée la fixation de l'oxygène sur le métal. Dans les boues de la chaudière se rencontrent des masses de petits cristaux ainsi brisés et chassés par cette action dynamique, conséquence du phénomène chimique.

Analyses comparées du biscuit de gluten et de quelques aliments féculents; par M. Boussingault (1).

M. Boussingault ayant été consulté sur la nature d'un biscuit de gluten préparé en vue de procurer aux personnes atteintes de glycosurie un aliment pouvant remplacer le pain, et contenant beaucoup moins d'amidon, a soumis à l'analyse divers produits désignés sous les noms de *gluten en biscuits ronds, en biscuits fendus, gluten macaroni, en grains d'orge.* Pour avoir des termes de comparaison, les analyses ont été étendues aux aliments féculents les plus usités : le pain, l'échaudé, la brioche, le vermicelle, le riz, le sagou, les haricots, les lentilles, les pois, les pommes de terre.

Le tableau suivant résume les résultats de ces analyses:

	Viande végétale ; gluten, albumine, légumine et analogues.	Amidon, dextrine et analogues.	Matières grasses.	Phosphates et autres sels.	Eau.	Azote dosé dans 100 (4).
Biscuit de gluten rond.	44,9	40,2	3,6	2,2	9,1	7,18
Biscuit de gluten fendu.	22,9	61,9	3,1	1,4	10,9	3,67
Gluten-macaroni.	21,3	64,7	1,0	0,8	12,2	3,41
Pâte de gluten, grains d'orge.	18,9	66,6	1,3	0,7	12,5	3,03
Échaudé.	15,8	54,1	15,1	1,4	13,6	2,53
Brioche.	10,9	41,3	27,4	2,5	17,9	1,74
Vermicelle ordinaire.	9,5	76,4	0,3	1,3	12,5	1,52
Sagou.	9,1	74,7	0,6	2,6	13,0	1,46
Pain des boulangers de Paris.	7,0	55.3	0,2	1,0	36,5	1,12
Riz.	7,5	76,0	0,5	0,5	14,6	1,20
Haricots blancs.	26,9	48,8	3,0	3,5	15,0 (1)	4,30
Lentilles.	25,0	55,7	2,5	2,2	12,5 (2)	4,00
Pois.	23,8	55,7	1,6	2,8	13,5 (3)	3,81
Pommes de terre.	2,8	28,2	0,2	0,8	72,0	0,45

(1) Plus 2,8 de pellicules.
(2) Plus 2,1 de pellicules.
(3) Plus 2,6 de pellicules.
(4) La viande végétale a été déterminée d'après l'azote trouvé dans l'aliment, en admettant 0,16 d'azote dans le gluten et ses analogues.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. V, p. 114, 1875.

De ces aliments, c'est dans le biscuit rond de gluten, recommandé par M. Bouchardat, qu'il entre le moins d'amidon, en exceptant toutefois la pomme de terre qui, à cause d'une forte proportion d'eau, ne renferme pas au delà de 0,23 de fécule. Viennent ensuite, comme plus amylacés, la pâtisserie, le pain, les graines de légumineuses, les pâtes de gluten, le riz, le sagou, le vermicelle.

Afin de pouvoir constituer une ration ne contenant pas plus d'amidon qu'il ne s'en trouve dans 100 grammes de biscuit de gluten, c'est-à-dire 40gr, 2, on a pris ce biscuit pour le type d'une série d'équivalents, qui seront ainsi exprimés :

	Équivalents en poids.	Amidon et analogues.	Gluten, albumine, légumine et analogues.	Matières grasses.	Phosphates et sels.	Eau.
Biscuit rond de gluten..	100,0	40,2	44,9	3,6	2,2	9,1
Brioche..........	97,3	40,2	10,6	26,7	2,4	17,4
Échaudé.........	74,3	40,2	11,7	11,2	1,1	10,1
Pain de boulanger.....	72,7	40,2	5,7	0,1	0,7	26,6
Biscuit fendu de gluten..	64,9	40,2	14,9	2,0	0,9	6,9
Macaroni de gluten....	62,1	40,2	13,2	0,6	0,5	7,6
Gluten en grains d'orge..	60,4	40,2	11,4	0,8	0,4	7,6
Vermicelle ordinaire...	52,6	40,2	5,0	0,1	0,7	6,6
Sagou..........	53,8	40,2	4,9	0,3	1,4	7,0
Riz............	52,3	40.2	3,9	0,3	0,3	7,6
Haricots.........	82,4	40,2	22,2	2,5	2,9	12,3 (1)
Lentilles.........	72,2	40,2	18,1	1,8	1,6	9,0 (2)
Pois...........	72,2	40,2	17,2	1,2	2,0	9,7 (3)
Pommes de terre......	173,3	40,2	4,9	0,3	1,4	126,5

(1) Plus 2,3 de pellicules.
(2) Plus 1,5 de pellicules.
(3) Plus 1,9 de pellicules.

On voit, par ce tableau, que 73 grammes de pain des boulangers de Paris n'introduiraient pas plus d'amidon dans une ration que 100 grammes de biscuit rond de gluten, sans être, comme le gluten, léger, friable, sec, difficile à manger. Il est vrai que, dans l'équivalent de biscuit, il y a près de dix fois autant de gluten, de *viande végétale*, que dans l'équivalent de

pain. Sans affirmer que le gluten de froment puisse être complétement assimilé à la chair des animaux, toujours est-il que ses propriétés nutritives sont incontestables : aussi 100 grammes de biscuit de gluten sont-ils plus nourrissants que les 70 grammes de pain, par la raison qu'il s'y trouve, avec le même poids d'amidon, plus d'aliment azoté, plus de graisse. Mais, en formulant une ration alimentaire destinée à un glycosurique, la difficulté n'est pas dans l'introduction de l'élément azoté, de la viande : elle est dans la restriction de l'élément féculent, dont une fraction plus ou moins forte, selon l'intensité de la maladie, est transformée en glucose.

Toutes les observations, celles de M. Bouchardat en particulier, tendent à démontrer que la graisse concourt efficacement à la nourriture des diabétiques, ce qui permet de restreindre considérablement l'emploi des féculents : il est évident dès lors que certaines pâtisseries doivent être préférables au biscuit de gluten : ainsi, dans l'équivalent de l'échaudé pesant 74 grammes, il y a, avec les 40^{gr},2 d'amidon, 12 grammes de graisse; dans l'équivalent de la brioche, pesant 73 grammes, 40^{gr},2 d'amidon sont accompagnés de 27 grammes de beurre. Les équivalents de l'échaudé et de la brioche sont donc beaucoup plus riches en aliment combustible que l'équivalent de biscuit de gluten ne renfermant pas même 4 grammes de substances grasses.

D'après sa constitution, la pomme de terre serait probablement le meilleur succédané du pain dans le régime des glycosuriques, car 200 grammes de ce tubercule cuit à l'eau ou rôti sous la cendre n'apporteraient pas sensiblement plus de fécule que 73 grammes de pain de boulanger, et il est vraisemblable que les malades le préféreraient à 100 grammes de biscuit-gluten. Tout le monde sait que, dans plusieurs contrées, la pomme de terre remplace, pour une grande partie, le pain dans l'alimentation normale.

Il est certain que la teneur en sucre de l'urine d'un diabétique diminue à mesure que les matières sucrées sont moins abondantes dans le régime; en les excluant complétement il arrive même que l'urine ne renferme plus de glucose; mais généralement le principe sucré reparaît lorsque le malade reçoit

une nourriture féculente ou sucrée. La cause qui change l'amidon, les sucres en glucose n'est donc pas toujours détruite; on peut même affirmer qu'elle l'est rarement par l'abstention des féculents; si elle cesse d'agir, c'est qu'il n'y a plus de matière à saccharifier.

L.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur quelques propriétés du gallium; par M. Lecoq de Boisbaudran (1).

Après des essais que la rareté de la matière à étudier a rendus longs et laborieux, j'ai préparé des sels de gallium assez purs pour ne donner au spectroscope, en outre d'un spectre magnifique du gallium, qu'une faible trace des raies du zinc Zn α 144,62 et Zn γ 150,05. Une semblable proportion de zinc est très-inférieure à la limite de sensibilité des réactifs ordinaires.

En examinant les propriétés des sels de gallium purs, j'ai noté certaines divergences avec ce qui se présente lorsque le gallium est mêlé de beaucoup de zinc; au fond, cela n'a rien de surprenant, mais exigera de nouvelles recherches dont je m'occuperai dès que j'aurai renouvelé ma provision de gallium, complétement épuisée par les essais suivants et par mon envoi d'aujourd'hui.

Voici d'abord la suite des faits observés sur des mélanges de gallium et de zinc :

18° Le cyanoferrure de potassium paraît se comporter avec le gallium comme avec le zinc. Une solution étendue de chlorures de Zn et Ga fut additionnée de $\frac{1}{16}$ de son volume de HCl concentré, puis d'un petit excès de prussiate jaune; on ajouta enfin à la liqueur quatre fois son volume d'eau. Tout le gallium et tout le zinc furent précipités. Les cyanoferrures furent lavés

(1) Voir ce recueil, t. XXII, p. 344.

avec HCl assez fort, puis décomposés par le sulfhydrate d'ammoniaque. La solution chlorhydrique des sulfures donna brillamment les raies de Zn et de Ga.

19° Une lame de cadmium ne précipite rien d'une solution de chlorures de Zn et Ga, même après ébullition.

20° Lorsqu'on fractionne la précipitation par le carbonate de soude, à l'ébullition, d'un $ZnCl^2$ contenant du gallium, ce dernier métal se concentre dans les premiers dépôts. La séparation est si nette que l'un des précipités peut donner les raies du Ga beaucoup plus brillantes que celles du Zn, tandis que le suivant montre une faible image de la raie Ga α 417 et un vif spectre du Zn.

21° Si l'on ajoute de l'acide acétique à une solution ammoniacale de sulfates ou chlorures de Ga et Zn, presque tout le Ga se sépare sous forme d'un précipité blanc en flocons gélatineux. L'ébullition avec un notable excès de $C^2H^4O^2$ ne redissout pas le précipité.

J'examine maintenant certaines réactions des sels de gallium purs ;

1° Le spectre électrique du chlorure de gallium un peu concentré est très-brillant. La raie 417 est beaucoup plus vive que la raie 404. Je n'ai pas observé d'autre raie attribuable au gallium; il n'y en a certainement aucune d'intensité notable, du moins dans les conditions physiques où j'ai opéré. La couleur de l'étincelle éclatant sur du chlorure de gallium est d'un beau violet clair.

2° Dans la flamme du gaz, je n'ai obtenu que la raie Ga α 417, encore était-elle très-faible et fugitive, même avec un sel qui donnait un brillant spectre électrique.

3° Le chlorure et le sulfate de Ga sont précipités par AzH^3, mais le précipité se redissout en grande partie dans un excès de AzH^3. En reprenant par HCl la portion non dissoute par AzH^3 et recommençant l'opération, on obtient promptement tout le Ga en solution ammoniacale.

4° Une solution ammoniacale de sulfate ou de chlorure de Ga est précipitée à froid ou à chaud par un excès d'acide acétique (échantillon n° 2). Pour que la précipitation cesse d'avoir lieu, il faut que la liqueur soit extrêmement diluée.

5° Le chlorure et le sulfate de Ga ne sont pas précipités à froid par l'acétate *acide* d'ammoniaque, mais la réaction a lieu si l'on chauffe.

6° Le sulfate de Ga, évaporé et desséché jusqu'à *presque* cessation des vapeurs blanches sulfuriques, ne perd pas sa solubilité dans l'eau.

7° Le sulfate de Ga est soluble dans l'alcool à $\frac{60}{100}$.

8° J'ai obtenu un sel (échantillon n° 3) que je crois bien être l'alun ammoniaco-gallique; faute de quantité suffisante, je n'ai pu l'analyser ni en mesurer les angles, mais ses caractères me paraissent assez nets pour entraîner ma conviction, sauf vérification ultérieure. Les faits suivants se rapportent aux petits cristaux de l'échantillon n° 3.

9° L'alun de Ga est soluble dans l'eau froide; mais, si l'on chauffe, le sel est décomposé et la liqueur se trouble fortement.

10° Cet alun n'est pas décomposé à chaud par l'eau additionnée d'acide acétique.

11° Cet alun cristallise très-facilement en cubes et octaèdres, présentant exactement l'aspect de l'alun ordinaire; sa solution, évaporée sous le microscope, suit également les allures caractéristiques des aluns connus.

12° Les cristaux d'alun de Ga n'agissent pas sur la lumière polarisée (entre deux Nicols à l'extinction).

13° Un petit cristal d'alun de Ga fut maintenu quelque temps sous une couche d'eau, puis transporté dans une solution légèrement sursaturée d'alun alumino-ammoniacal; il s'y accrut aussitôt et détermina la cristallisation de la liqueur.

14° Avec l'ammoniaque en excès, l'alun de Ga se comporte comme les autres sels de ce métal; une portion de l'oyxde se précipite, l'autre reste en dissolution.

15° La solution très-acide de Ga^2Cl^6 est précipitée par le prussiate jaune (échantillon n° 4).

16° La solution ammoniacale de sulfate de Ga est décomposée par le courant voltaïque. Du gallium métallique se dépose sur la lame de platine servant d'électrode négative. L'électrode positive se recouvre en même temps d'un voile blanchâtre, formé par une pellicule qui se détache facilement du platine et est insoluble dans un grand excès de AzH^3

(échantillon n° 5). Dans une première opération, $1^{mg},6$ de Ga se sont déposés en $4^h,30$ sur une lame de platine ayant environ 185 millimètres carrés de superficie; la surface de l'électrode positive était de 877 millimètres carrés. La pile se composait de cinq couples bichromate (zincs : $17^{cm} \times 10^{cm}$) accouplés en tension. L'échantillon que j'ai l'honneur d'offrir à l'Académie (échantillon n° 1) pèse $3^{mg},4$; il s'est déposé en $5^h,40$ sur une surface d'environ 123 à 124 millimètres carrés; l'électrode positive avait 877 millimètres carrés; le courant était fourni par 10 éléments bichromate (zincs : $17^{cm} \times 10^{cm}$) accouplés en tension.

17° Le gallium électrolytique forme une couche très-adhérente; il est dur; il se polit assez mal par *frottement* avec un brunissoir d'agate (cette opération a été pratiquée sur une petite portion de l'une des faces de l'échantillon n° 1). Un meilleur poli s'obtient par une forte *compression* sous le brunissoir (cela a été fait sur l'autre face de l'échantillon n° 1) : le métal acquiert ainsi beaucoup d'éclat et m'a paru un peu plus blanc que le platine. Quand le courant électrique est convenablement réglé, ainsi que les dimensions relatives des électrodes, le gallium présente une belle surface mate, d'un blanc argentin, finement granulée et parsemée de petits points brillants que le microscope montre être des cristaux.

18° Le Ga, déposé sur une lame de platine, ne s'oxyde pas notablement pendant les lavages à l'eau froide ou bouillante, non plus que par un séchage à l'air libre poussé jusque vers 200°; il décompose l'eau acidulée de HCl à froid et plus rapidement à chaud, avec un vif dégagement d'hydrogène.

Les sels de Ga qui ont servi jusqu'ici à mes recherches proviennent de la blende de Pierrefitte, dont je dois un abondant envoi à l'obligeance de M. Malgor, ingénieur de la mine; j'ai cependant constaté la présence du nouveau métal dans d'autres minerais de zinc, et notamment dans une blende transparente de Santander, qui m'a été donnée par M. Friedel. Je crois que le Ga se rencontrera dans toutes les blendes; je ne tarderai pas, j'espère, à posséder de plus amples renseignements sur ce point.

Le gallium que j'ai extrait des blendes provient réellement de ces minéraux et non du zinc métallique (Vieille-Montagne) employé pour les précipitations; car je n'ai pas obtenu traces de Ga avec des quantités de ce zinc supérieures à ce qu'il aurait fallu de blende pour avoir une réaction spectrale très-nette du Ga.

Mes dernières recherches ont confirmé la rareté du gallium dans la blende. L'extrême sensibilité de la réaction spectrale m'avait même fait estimer trop haut les quantités obtenues. Je ne pense pas exagérer en disant que, lors de ma première observation, je possédais tout au plus $\frac{1}{100}$ de milligramme du nouveau corps, dissous dans une très-petite goutte de liquide. Je ferai remarquer que l'examen spectral d'une aussi faible quantité de matière eût été inabordable avant la réduction considérable que j'ai fait subir aux dimensions des appareils destinés à l'obtention des spectres électriques et sans l'emploi que j'ai adopté de très-petites étincelles.

Si, comme je le suppose, il n'y a pas d'erreur sur la nature de mon alun de Ga, l'existence de ce sel fixe l'atomicité du nouvel élément et attribue à son oxyde la même fonction chimique que celle de l'alumine. L'oxyde de gallium s'écrira donc Ga^2O^3.

Recherches sur l'ammoniaque contenue dans les eaux marines et dans celles des marais salants du voisinage de Montpellier; par M. Audoynaud.

Dans les recherches dont j'ai l'honneur de présenter le résumé à l'Académie, j'ai suivi la méthode imaginée par M. Boussingault pour l'analyse des eaux météoriques et des eaux douces. J'ai fait usage d'une liqueur titrée, rendue acide par l'acide oxalique; 10 centimètres cubes étaient saturés par $1^{mgr},7$ d'ammoniaque; la liqueur alcaline était une solution de potasse très-étendue.

Par des expériences préliminaires, j'ai déterminé la limite des erreurs que je pouvais connaître; cette limite était de $0^{mgr},33$ en moins.

J'ai d'abord cherché la quantité d'ammoniaque qui existe, toute formée, dans l'eau de la mer, en dégageant l'alcali volatil au moyen de la magnésie; on constate, ainsi que le montrent les nombres suivants, certaines variations dans la proportion des sels ammoniacaux, suivant les époques des prises d'eau de mer faites à Palavas (près Montpellier), suivant les circonstances météorologiques dans lesquelles l'échantillon a été recueilli, suivant enfin le temps écoulé entre la prise d'eau et l'analyse.

	Ammoniaque dégagée par la magnésie de 1 litre d'eau de mer.
	mgr.
Eau du 21 mai examinée 1 jour après. . .	0,16
— 16 juin — 1 — . . .	0,27
— 21 juin — 4 — . . .	1,19
— 26 juin — 2 — . . .	1,22
— 11 juillet — 1 — . . .	0,16
— 19 juillet — 7 — . . .	0,22

Les deux dates du 21 et du 26 juin correspondent à l'époque de ces grandes perturbations atmosphériques qui ont amené les inondations du Midi; dans les trois journées des 22, 23 et 24 juin; il est tombé par hectare, sur le sol de l'École d'agriculture de Montpellier, 1 million de litres d'eau, renfermant plus de 1 kilogramme d'ammoniaque. Les phénomènes météorologiques paraissent donc produire, au sein des mers, des variations marquées dans la proportion des sels ammoniacaux, et très-probablement aussi dans la proportion et la nature des matières organiques que renferment les eaux marines.

Les eaux de la mer contiennent donc de l'ammoniaque; c'est un fait acquis dejà par de nombreuses observations, antérieures aux miennes, et dues notamment à MM. Boussingault, Marchand et Schlœsing; mais il restait à examiner un second point fort important, à savoir, si cette ammoniaque est à l'état volatil ou si elle est engagée dans des combinaisons fixes.

Or, quand on recherche l'ammoniaque dans l'eau de mer sans l'additionner d'alcool, *peu de temps après l'avoir recueillie*, on n'y trouve pas d'ammoniaque volatile.

Eau du 21 juin après 5 jours.	0,00	ammoniaque.
— 26 juin après 2 jours.	0,00	—
— 11 juillet après 1 jour.	0,00	—

Au contraire, après quelques jours, l'ammoniaque s'est formée en quantité sensible dans les flacons qui renferment l'eau de mer : ainsi l'on a trouvé, après 5 jours, dans l'eau du 26 juin sans alcali, 1mgr,06; dans celle du 11 juillet, après 3 jours, 0mgr,08, et dans celle du 19 juillet, après 7 jours, 0mgr,18; de l'eau recueillie le 3 mai donnait, le premier jour, 0mgr,16 d'ammoniaque par la magnésie, et après 12 jours, 0mgr,60, sans qu'on eût besoin d'employer d'alcali.

Ainsi l'eau de mer, prise limpide, dans son état normal, ne contient pas d'ammoniaque volatile; il ne s'en révèle que par un séjour plus ou moins long dans les flacons.

Les eaux des étangs salés conduisent à des conclusions semblables : si elles sont prises dans des parages peu profonds, riches en végétaux, l'ammoniaque apparaît; dans les endroits à fond bas, privés de végétation, on n'en trouve pas de traces. En voici des exemples :

	mgr.
Étang de Villeneuve (près de Palavas), végétation, 1er juillet. . .	0,81
Étang d'Ingril (près de Frontignan), pas de végétation, 28 juillet.	0,00
Table salante de Frontignan (eau rosée), 28 juillet.	0,35

De nos expériences, il ressort cette conclusion finale : *l'eau de la mer ne renferme pas d'ammoniaque volatile et n'en exhale pas ;* ce n'est que sur certains parages infiniment restreints, d'une étendue très-faible par rapport à la sienne, que la mer peut céder à l'atmosphère qui la couvre cette ammoniaque volatile, et concourir à la restitution de l'azote assimilable au sol et aux plantes.

Au sein des mers, les sels ammoniacaux apportés par les fleuves, ceux qui se forment par réduction des nitrates, sont pris et assimilés par tous ces êtres organisés infiniment petits qui y vivent; les dépouilles de ces êtres, entraînées, ensevelies peu à peu au fond des mers avec les matières terrestres, forment ces couches géologiques actuelles, qui ne restitueront que dans un avenir inconnu à la végétation aérienne la matière azotée qu'elles renferment, de même que les couches des anciennes époques géologiques du globe nous la restituent, de nos jours, quand elles surgissent au-dessus des océans.

Sur les lois qui régissent les réactions de l'addition directe;
par M. MARKOVNIKOFF.

Aux exemples déjà cités, j'en ajoute encore quelques-uns qui se rattachent à la première partie de la loi. Ces exemples sont les plus nombreux.

$$\underbrace{CH^2CHI}_{\text{Monoiodhydrate d'acétylène.}} + HI = \underbrace{CH^3CHI^2}_{\text{Diodhydrate d'acétylène.}}, \quad \underbrace{CH^3CICH^2}_{\text{Monoiodhydrate d'allylène.}} + HI = \underbrace{CH^3CI^2CH^3}_{\text{Diiodhydrate d'allylène.}}.$$

D'après Linneman, le propylène monochloré, sous l'action de l'acide hypochloreux, forme de la monochloracétone, ce qui s'accomplit évidemment en deux phases, comme il suit :

$$CH^3CClCH^2 + ClOH = CH^3CClOHCH^2Cl;$$
$$CH^3CClOHCH^2Cl - H^2O = CH^3COCH^2Cl.$$

Faut-il ajouter que la régularité est souvent masquée? car, parmi les produits de la réaction, on rencontre ordinairement ces deux isomères ensemble; mais l'un d'eux, selon les conditions, se forme presque toujours en quantité prédominante. Je ne doute point que, quand nous serons en état de changer à volonté l'influence des conditions, nous posséderons aussi le moyen de diriger la réaction dans un sens déterminé. On comprend facilement que la quantité de chaleur qu'on doit communiquer au corps, pour provoquer l'action mutuelle de leur énergie chimique, diffère d'un corps à l'autre. C'est ce que je désigne par l'expression de température comparativement basse ou haute.

Pour les hydrocarbures C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2},..., je ne me rappelle pas d'observations analogues, et l'on peut croire que l'addition se fait toujours dans le même sens, selon la loi; mais il est également possible que des recherches prochaines nous fassent voir ici les mêmes influences que pour le système C^nH^mX.

Quant à la formule $CH^3CHOHCH^2Cl$ de la chlorhydrine propylénique, sa vraisemblance se base sur la plupart des cas les mieux connus de la formation de cette substance. Elle s'appuie non-seulement sur mes études des produits de son oxyda-

tion, mais aussi sur celles de sa réduction. Sous l'influence d'un amalgame de sodium, il se transforme en alcool pseudopropylique $CH^3CHOHCH^3$ (Boutlerow). Les propriétés physiques sont identiques, quelle que soit son origine. J'ai fait voir aussi l'identité de la dichlorhydrine glycérique, dérivé de l'épychlorhydrine, avec celle qu'on prépare directement avec de la glycérine.

De la saccharification des matières amylacées; par M. L. Bondonneau.

La saccharification des matières amylacées au sein de l'eau a été interprétée de deux manières différentes : dans l'une la plus ancienne, l'amidon donne d'abord de la dextrine, qui, par son hydratation, forme du glucose; dans la seconde, on admet un dédoublement avec hydratation, produisant en même temps la dextrine et le glucose.

L'étude de ces réactions et des produits qui y prennent naissance nous a démontré que c'était la première hypothèse qui concordait avec les résultats obtenus; en effet, dans l'hypothèse du dédoublement admise par plusieurs auteurs, à tout instant de l'opération et tant qu'il y a encore de la matière amylacée, la partie saccharifiée ne peut pas contenir moins de 25 p. 100 de glucose, d'après la dernière formule donnée par M. Musculus :

$$4(C^{12}H^{10}O^{10}) + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + 3(C^{12}H^{10}O^{10}).$$

Or, si la saccharification est arrêtée bien avant que la matière amylacée disparaisse et qu'on dessèche le tout à froid, pour rendre insoluble l'amylogène restant dans la liqueur, on dissout, en reprenant par l'eau froide, seulement la partie saccharifiée, qui, à l'état sec, donne à l'analyse :

Glucose	13,70
Dextrine	86,30

De plus, il ne devrait y exister que du glucose et une seule dextrine; nous montrons plus loin qu'on peut en séparer trois isomériques dans toutes les saccharifications.

En examinant les produits fournis par l'action des acides à toutes les phases de la réaction, on remarque, au début de la saccharification (l'amylogène, s'il en reste, étant éliminé par une petite quantité d'alcool), que les liqueurs sont colorées en rouge par l'iode, et que la dextrine, séparée par l'alcool, puis purifiée par les moyens que nous avons indiqués, est constituée par un mélange variable de dextrine colorable, identique à celle obtenue par torréfaction, que nous désignons par la lettre α, et de dextrine non colorable, mélange que l'on peut reconnaître par des essais colorimétriques des teintes rouges produites par l'iode comparativement à celle qui est fournie par la dextrine α pure.

L'action de l'acide étant continuée, la dextrine α diminue de plus en plus et disparaît finalement; l'alcool précipite alors une autre dextrine ne se colorant plus par l'iode, identique à celle qu'on obtient par l'action de la diastase sur l'empois: nous la désignerons par la lettre β.

Les solutions alcooliques provenant de la séparation des dextrines α et β ci-dessus étant concentrées, puis traitées par l'alcool absolu, jusqu'à ce que toute la matière soit soluble dans ce réactif, on constate par l'analyse que cette substance soluble est un mélange de glucose et d'un produit non réducteur en quantité considérable.

Glucose.	75,40	70,20
Produit non réducteur. . .	24,60	29,80

Ce produit non réducteur, soumis à l'action des acides dilués, se transforme totalement en glucose, ce qui indique que cette substance est intermédiaire entre la dextrine β et le glucose; on pourrait penser que c'est simplement de la dextrine β maintenue en solution par la présence du glucose: il n'en est pas ainsi, car, dans une solution aqueuse concentrée de 90 parties de glucose et 10 parties de dextrine β, cette dernière se trouve précipitée par une addition d'alcool absolu; on doit considérer ce produit commme une dextrine, dont il a les caractères principaux: la non-réductibilité des liqueurs alcalines de cuivre, sa transformation facile en glucose et un fort pouvoir rotatoire,

comme nous le montrerons prochainement : nous désignerons cette substance par la lettre γ.

Les mêmes produits prennent naissance sous l'influence de la diastase. La présence de la dextrine α, quoique éphémère, ne peut pas être mise en doute, puisque, l'amylogène ayant complétement disparu, la liqueur se colore en rouge par l'iode ; la dextrine β est le produit principal : on la retire facilement par l'alcool ; enfin les solutions alcooliques, subissant le traitement indiqué plus haut, accusent la présence de la dextrine γ en forte proportion.

On voit donc que, dans toute saccharification, il se forme trois produits solubles dans l'eau, non réducteurs des liqueurs alcalines de cuivre, et se transformant entièrement en glucose par hydratation, propriétés caractéristiques des dextrines.

Sur les alcools qui accompagnent l'alcool vinique ; par M. Is. Pierre.

Plusieurs physiologistes viennent de constater, séparément, que les propriétés toxiques des alcools vinique, propylique, butylique et amylique sont d'autant plus tranchées que la molécule de l'alcool soumis à l'expérience est plus complexe ou plus condensée.

Or, nous avons constaté, M. Puchot et moi, que ces divers alcools se trovent tous, en proportions notables, dans les trois-six, et surtout dans les produits de la fermentation des grains et des betteraves. Lorsque les deux derniers (acide butylique et acide amylique) s'y trouvent en proportions un peu notables, le goût du trois-six s'en trouve considérablement déprécié, et les consommateurs qui absorbent les eaux-de-vie provenant du coupage de pareils trois-six doivent avoir le sens du goût dépravé, pour ne pas tenir compte des avertissements qu'a dû leur donner bien des fois leur palais. C'est donc, pour ainsi dire, avec connaissance de cause qu'ils s'empoisonnent chaque jour, surtout avec l'alcool amylique.

Mais il n'en est pas de même avec l'alcool propylique ; j'ai fait déguster un jour, par six ou sept personnes compétentes,

deux échantillons d'un même alcool de très-bon goût, dont l'un était pur de tout mélange, et dont l'autre contenait 1 ou 2 et même jusqu'à 3 p. 100 d'alcool propylique ajouté par moi; les avis ont été partagés, si bien que la plupart de mes dégustateurs ont donné la préférence au mélange.

J'ignore à quelle dose cet alcool propylique peut se trouver dans certains alcools du commerce, et dans quelle mesure peut s'exercer son action toxique, mais je suis convaincu qu'il y aurait intérêt à se rendre compte (au moins approximativement) de la proportion qui peut s'y trouver.

Dans nos premières recherches, nous étions parvenus à séparer, dans les trois-six ordinaires, de l'alcool propylique et les alcools butylique et amylique; mais nous ne nous trouvions pas en mesure d'en déterminer les proportions.

Convaincus d'ailleurs de leurs propriétés délétères sur l'organisme des consommateurs, nous avions cherché à en débarrasser les trois-six du commerce, ou plutôt à concentrer ces produits de mauvais goût sous un plus petit volume, en en séparant la majeure partie (environ 80 p. 100) d'alcool bon goût qui s'y trouve.

Pour nous permettre de continuer sans entraves nos études, nous avions même pris un brevet d'invention, que nous avons ensuite laissé tomber dans le domaine public pour que chacun puisse en faire application à son profit.

Des essais faits sur une très-grande échelle (environ 120 à 130 hectolitres à la fois, et toujours avec le même succès) nous permettent de penser que cette partie de la question est résolue (désinfection économique de la majeure partie des alcools mauvais goût de la fin des rectifications).

Il y aurait maintenant intérêt à chercher, au point de vue de la salubrité, les proportions approximatives d'alcools étrangers (butylique et surtout propylique) qui peuvent se trouver dans certains trois-six versés dans la consommation courante.

Nous avons trouvé aussi, dans les alcools mauvais goûts désinfectés du commencement de rectification, et sans le chercher, des quantités relativement considérables d'éther acétique, sans en préciser, même approximativement, les proportions. Nous n'avons pas besoin de rappeler ici l'action stupéfiante

énergique de premier ordre qu'exerce l'éther acétique, même à très-faible dose, ni l'ivresse de nature spéciale qu'il peut produire sur les consommateurs, que son odeur agréable laisse sans défiance. Il y aurait des recherches à faire dans cette direction. Nous sommes disposés à y consacrer le temps nécessaire; mais pour être conduites à bonne fin, ces recherches demandent à être effectuées sur une assez grande échelle, ce qui les rend dispendieuses et ne permet pas de les réaliser partout.

Il me semble que l'État et la santé publique ne sont pas désintéressés dans la question.

Conservation des matières alimentaires; par M. A. Reynoso.

Depuis 1873, je m'occupe de la conservation des matières alimentaires par des procédés dont quelques-uns ont essentiellement pour principe l'emploi des gaz comprimés (air atmosphérique, oxygène, azote, hydrogène, etc.).

Je suis arrivé à conserver de la viande fraîche et saignante en gros morceaux (63 kilogrammes pour le bœuf) et pendant des périodes comprises entre un mois et trois mois et demi. Tant que la viande se trouve dans mes appareils, elle se conserve fraîche et saignante; une fois retirée des appareils, elle se conserve plus longtemps que la viande commune de boucherie. Pour le mouton, j'ai constaté ce fait très-remarquable, que la viande, retirée des appareils et exposée à l'air libre, se dessèche lentement, et elle se conserverait alors indéfiniment.

La viande fraîche et saignante conservée par mes procédés se prête à tous les usages culinaires. On peut en faire du bouillon, des rôtis, etc. J'ai vu le sang couler de gros morceaux de bœuf, dépecés après quarante jours de conservation.

Quand elle a été exposée à l'action de l'oxyde de carbone, la viande subit une altération; elle prend une magnifique couleur, d'un rose très-vif. Au contraire, la conservation de la viande dans les autres gaz n'apporte aucun changement à sa couleur naturelle.

Ces expériences ont été poursuivies depuis deux ans sur une très-grande échelle et très-fréquemment renouvelées.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Nouvelles études sur le goudron en boisson et en inhalation; par M. Magnes-Lahens. — Dans un mélange de goudron et de sciure de bois, M. Magnes-Lahens a trouvé le double moyen d'activer la solution du premier de ces corps dans l'eau et de faciliter l'inhalation de ses vapeurs.

Persuadé que l'introduction de corps insolubles entre les particules du goudron est très-propre à favoriser sa solution dans l'eau, il a eu successivement recours au sable et au charbon de bois pilé ; mais l'expérience lui a fait découvrir des inconvénients à leur emploi, et il a adopté la sciure de bois de sapin du Nord. Exempte de ces inconvénients, elle isole très-bien les unes des autres les particules du goudron, et enlève complétement à ce corps la fâcheuse propriété qu'il a de salir tout ce qu'il touche ; en outre, ses principes aromatiques et résineux sont en harmonie de propriété avec ceux du goudron.

Une partie de goudron des Landes et deux parties de sciure de sapin forment un mélange pulvérulent qui ne poisse ni ne salit les doigts ; réduit en pains ou tassé dans une boîte, il conserve très-longtemps les propriétés du goudron.

9 grammes de ce goudron pulvérulent (goudron, 3; sciure, 6) traités par un litre d'eau à la température ordinaire, donnent, après une macération de quatre heures et à l'aide d'une courte agitation réitérée deux ou trois fois, un hydrolé contenant en moyenne 1 gramme d'extrait de goudron ; et à la température de 60° C. 2 grammes d'extrait.

Enfin 27 grammes de goudron pulvérulent cèdent à un litre d'eau également porté à 60° C. 6 grammes d'extrait. L'eau se trouve alors saturée de goudron et n'en peut dissoudre davantage, quelque proportion de goudron pulvérulent qu'on mette en contact avec elle.

L'eau de goudron contenant 6 grammes d'extrait par litre

ne peut évidemment convenir qu'à l'usage externe. Celle préparée d'après le Codex ne renferme que 1^{gr},50 d'extrait.

Pour séparer la sciure, dont une partie nage dans l'hydrolé, on le jette sur un linge ou une passoire. Ce soin devient inutile, et il suffit de décanter l'hydrolé si l'on donne le temps à toute la sciure de se déposer au fond du vase. Mais le meilleur mode de clarification du liquide se trouve dans l'emploi d'un appareil très-simple auquel M. Magnes-Lahens a donné le nom de goudronnière. C'est une carafe à large goulot munie d'une bonde-filtre : cette bonde a 2 centimètres environ d'épaisseur et offre, à sa partie inférieure, une large ouverture circulaire haute de 1 centimètre avec un rebord mesurant 8 à 9 millimètres. Sur ce rebord est solidement fixé un disque de canevas en guise de passoire. Dans la partie supérieure et pleine de la bonde, près de son bord, est fixé un tube en verre faisant une légère saillie hors de la bonde et pénétrant jusqu'à sa cavité.

Quand on incline le vase, l'eau se clarifie en traversant le canevas, et s'écoule par le tube. Une large rainure permettant l'introduction de l'air dans la goudronnière, sillonne la surface de la bonde dans toute sa hauteur du côté opposé au tube.

Pour se servir de l'instrument, on enlève la bonde, on introduit la sciure goudronnée et l'eau, on remet la bonde en place, et le temps de la macération ou de l'infusion passé, on incline doucement et le liquide s'écoule clarifié.

Par ce moyen, on obtient d'une manière propre, commode et rapide, une bonne eau de goudron.

Le goudron pulvérulent à la sciure de sapin se prête aussi à l'inhalation des principes volatils du goudron. L'inhalateur de M. Magnes-Lahens a la forme, le volume et la légèreté d'un cigare de 10 centimes. Il est formé d'un feuillet de papier fortement goudronné et enroulé plusieurs fois sur lui-même en cylindre creux. Ce cylindre est bourré de goudron pulvérulent et ses deux bouts sont fermés par deux tampons de coton goudronné; pour en user, on le place dans un porte-cigare, on prend ce dernier entre les lèvres, et l'on aspire.

Sur un nouveau réactif (violet de Paris) **pour déceler la**

présence de la bile dans les urines. — En faisant des recherches sur l'acide chrysophanique, qui se colore en rouge sous l'influence des alcalis, M. le Dr Constantin Paul a reconnu que le violet de Paris (*violet de méthylaniline*) était un réactif très-sensible pour s'assurer de la présence de la bile dans l'urine. Cette substance, mise en contact avec une urine commune, ne change pas en effet de couleur et la colore en bleu violet; en outre cette coloration n'est pas altérée par la présence d'une quantité même considérable de sucre ou d'albumine. Au contraire, lorsque l'urine renferme de la bile ou tout au moins ses matières colorantes, le violet passe au rouge. Ce changement de coloration se fait immédiatement à froid, et donne une couleur rouge qui rappelle celle de la matière colorante du sang. D'après M. Constantin Paul, ce réactif serait plus sensible que l'acide nitrique, même que l'acide nitrique rendu nitreux par l'addition de l'acide sulfurique.

D'après M. Constantin Paul, les infusions de séné, de rhubarbe, de safran, administrées à un malade, donneraient à son urine la propriété de rougir par le violet de Paris. Le sang et les urines sanglantes se comporteraient de la même manière.

En résumé, dit M. Constantin Paul, toutes les fois qu'une urine renferme de la bile, même en faible quantité, le violet de Paris, en changeant de couleur et en passant au rouge, en indique la présence d'une manière très-nette. Dans cette réaction l'urine se trouble, et il se forme un véritable précipité qui flotte dans la liqueur.

L'acide chrysophanique qui existe dans la rhubarbe, le séné, etc., ainsi que les matières colorantes du sang, peuvent, il est vrai, donner une coloration rouge, avec le violet de Paris, mais le peu d'intensité de la coloration et la rareté de ces substances dans les urines ne donneront guère lieu à une confusion.

MM. Demelle et Longuet ont émis des doutes sur la valeur de ce réactif pour déceler la présence de la bile dans les urines; ils croient, au contraire, qu'avec le violet de Paris une urine commune peut et doit fréquemment passer au rouge, et qu'une urine contenant de la bile pourra ne pas rougir. De leurs expériences, ils arrivent à cette conclusion qu'ils ne croient

pas qu'il soit possible de voir dans ces colorations la manifestation d'un phénomène chimique. Il n'y a pas là d'action comparable à celle d'un réactif. C'est un phénomène physique un mélange de couleurs, rien de plus.

M. le docteur Constantin Paul n'a pas admis les conclusions de MM. Demelle et Longuet, et après avoir fait de nouvelles et très-nombreuses expériences, il croit pouvoir conclure encore que le violet de Paris est un réactif précieux des urines ictériques ; il est, dit-il, plus net et plus sensible que l'acide nitrique. Il n'est pourtant pas un réactif spécifique exclusif. Il se comporte à cet égard comme l'acide nitrique qui ne coagule pas plus que certaines substances l'albumine et qui pourtant est, de l'avis de tous, un réactif précieux. Les modifications de coloration que présente le violet de Paris en présence des urines, ne sont pas purement et simplement des mélanges de couleurs complémentaires.

Enfin M. Yvon a repris les expériences de MM. Constantin Paul, Demelle et Longuet. Il s'est borné à relater les expériences qu'il a faites sans les commenter. Pour lui, le point de départ de MM. Demelle et Longuet est faux, et alors, que dire de leurs conclusions?

Quant à M. Yvon, il s'est placé le plus exactement possible dans les mêmes conditions que M. Constantin Paul, et pour comparer les résultats aussi exactement que possible, il ajoutait toujours le même nombre de gouttes de la solution de violet de méthylaniline à un volume constant d'urine. De toutes les expériences qu'il a faites, il conclut que le violet de Paris donne avec l'urine normale un précipité bleu, dont la formation doit être attribuée au chlorure de potassium, à l'urée, à l'acide hippurique et au phosphate acide de soude. Avec l'urine ictérique, il donne un *précipité rouge* et l'urine devient dichroïte. Ce précipité semble être une sorte de laque dans laquelle la matière colorante est engagée. Cette laque, insoluble dans l'eau, doit être un mélange, car en la soumettant à l'action dissolvante et successive de l'alcool et du chloroforme, on la sépare en deux parties ; la première, en quantité assez considérable relativement à l'autre, est soluble dans l'alcool, qu'elle colore en *rouge grenat ;* la seconde se dissout dans le

chloroforme, auquel elle donne une belle couleur de *carmin clair*. T. G.

Sur une fausse scammonée; par M. PRUNIER, pharmacien à Tonnerre.

Cette fausse scammonée, d'une belle apparence et d'une odeur très-marquée de brioche ou de beurre cuit, présente assez bien les caractères les plus saillants de la scammonée de Trébizonde de Guibourt. Un seul manque tout à fait : la propriété de brûler avec flamme et bouillonnement au contact d'une bougie allumée, et de continuer à brûler seule, loin de la bougie. Elle prend feu très-difficilement et se carbonise plutôt qu'elle ne brûle. On pourrait la prendre pour une bonne sorte, si l'on n'avait le soin de la titrer. En effet, les réactifs spéciaux ne décèlent aucune des résines employées d'ordinaire à falsifier la scammonée :

1° L'éther la dissout mieux que l'alcool. Elle ne contient donc pas de résine de jalap. D'ailleurs le prix élevé de celle-ci ne permet guère cette fraude.

2° L'acide sulfurique ne la colore pas en rouge écarlate intense, ce qui arriverait si elle contenait de la colophane.

3° Triturée avec son poids de sublimé, quatre fois son poids de savon amygdalin et un peu d'alcool, elle ne développe pas la coloration bleue caractéristique de la résine de gaïac.

Mais si l'on épuise successivement par les dissolvants ordinaires, des poids égaux de cette substance, on trouve que :

L'alcool bouillant lui enlève	environ	0,225	de son poids,
L'éther —	—	0,275	—
L'essence de térébentine	—	0,275	—

L'action comparée de ces liquides prouve que la partie dissoute n'est pas de la résine de scammonée, car on sait que celle-ci est plus soluble dans l'alcool que dans l'éther et presque insoluble dans l'essence. Ce n'est pas non plus un corps gras, car les taches que ces solutions laissent sur le papier après évaporation du dissolvant, n'ont pas la transparence des taches

d'huile ou de graisse. C'est probablement une résine, ou un mélange résineux dont les caractères peu tranchés n'indiquent pas l'origine.

Cette fausse scammonée est recouverte extérieurement d'une poussière blanchâtre et en morceaux assez réguliers. Certains portent sur l'une de leurs faces l'empreinte d'un tissu serré, comme s'ils avaient été préparés par dessiccation sur une toile. — Elle est peu friable et compacte, et blonde à l'intérieur. — La cassure est unie, terne, *cireuse*, sans points calcaires. — Elle développe à un assez haut degré l'odeur de brioche, lorsqu'on la pulvérise, donne avec la salive une légère émulsion poisseuse et ne brûle que très-difficilement, sans flamme et sans boursouflement.

Voici maintenant, les résultats de l'analyse sommaire que j'en ai faite.

D'abord, j'ai essayé de l'épuiser par l'eau bouillante; mais elle forme un empois si épais que la filtration est presque impossible, même à chaud. Les quelques gouttes de liquide filtré donnent avec l'iode une coloration bleue très-intense qui dénote une grande quantité d'amidon.

Ne pouvant isoler l'amidon pour le doser, j'ai tourné la difficulté, en le changeant en glucose. Pour cela, j'ai fait bouillir la poudre avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que l'iode ne donnât plus de coloration bleue ni même vineuse (dextrine). Alors j'ai filtré, neutralisé la solution par le carbonate de soude et dosé le glucose par la liqueur de Fehling. J'ai trouvé ainsi que 1 gramme de la substance essayée contient $0^{gr},567$ d'amidon.

Cette quantité considérable d'amidon porterait à croire que nous avons affaire à la scammonée Skilip ou Iskilip, de Constantinople, laquelle contient de 30 à 40 p. 100 de scammonée, et 60 à 70 p. 100 d'amidon, si la résine que nous avons séparée possédait les caractères de la résine de scammonée.

Chose remarquable, l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique dissout presque entièrement le produit brut, à la température de l'ébullition. Le résidu, insignifiant, ne s'élève guère qu'à 0,05 à 0,06.

L'incinération fournit environ 0,05 de cendres qui, traitées par l'acide chlorhydrique, donnent une solution précipitant fortement en bleu par le ferrocyanure de potassium. Si à la solution chlorhydrique primitive filtrée on ajoute un excès de carbonate de chaux pour précipiter le fer, le prussiate jaune décèle des traces de cuivre. Cette présence du cuivre est probablement accidentelle, car j'ai trouvé un très-petit fragment de ce métal en triturant dans une capsule de porcelaine la poudre épuisée par l'éther.

En résumé, la fausse scammonée qui fait l'objet de cette note est formée en grande partie d'amidon (57 p. 100) et d'une résine indéterminée (28 p. 100) soluble dans l'essence et moins soluble dans l'alcool que dans l'éther. On peut, du reste, sans grande erreur lui attribuer la composition immédiate suivante, que j'exprimerai en négligeant les fractions :

Résine soluble dans l'alcool.	28
— dans l'éther.	5
Amidon.	57
Cendres (chaux, oxyde de fer, etc.).	5
Principes solubles dans l'eau. . . . . / Matières végétales insolubles et perte.	10
	100

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 1er DÉCEMBRE 1875.

Présidence de M. Planchon.

La séance est ouverte à deux heures.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La correspondance manuscrite comprend : une note de M. Carles, pharmacien à Bordeaux, sur un cas d'empoisonnement par l'eau de javelle (1); une note de M. St. Martin accompagnant des échantillons de minerai de cuivre; une lettre de M. George, de Bohain, au nom de la Société des pharmaciens de l'Aisne demandant à la Société d'examiner diverses questions d'intérêt professionnel surtout pour le dosage des médicaments récemment introduits dans la thérapeutique. Une commission composée de MM. Baudrimont, Gobley, Marais,

(1) Nous publierons cette note prochainement.

Mayet, Petit et Schaeuffele est nommée pour examiner ces questions ; une note de MM. Bretet et Cornillon, présentée par M. Baudrimont sur l'action des médicaments alcalins sur la formation du glucose urinaire. Cette note est renvoyée au comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie*. (Voir p. 53.)

M. Schaeuffele dit avoir reçu une lettre de M. de Vry qui, au sujet de la découverte d'un nouvel alcaloïde des quinquinas par M. Hesse, regrette que l'on oublie trop souvent que la découverte de la quinidine est due à deux Français, MM. A. Delondre et O. Henry ; dans la même lettre, M. de Vry rappelle ses travaux sur l'écorce de quinquina rouge, sur l'action du quinovate de chaux contre les diarrhées rebelles, et sur un nouveau réactif de la quinidine, l'iodosulfate de quinine (1).

MM. Schaeuffele et Poggiale proposent à la Société, comme membre correspondant étranger, M. Lamatina. Cette demande est renvoyée à une commission composée de MM. Lefranc et Méhu.

La correspondance imprimée comprend : trois numéros de la Pharmacie ; deux numéros du Journal de pharmacie et de chimie ; quatre numéros de *Anzeigen Blatt zur Zeitschrift des algemeine œsterreichs Apotheker vereins ;* un numéro du Bulletin commercial ; un numéro de *Archiv der Pharmacie ;* deux numéros de la Gazette médicale de Bordeaux ; deux numéros du Bulletiu de la Société de pharmacie de Bordeaux ; un numéro de Journal de pharmacie d'Anvers ; un numéro du Bulletin de la Société royale de pharmacie ; un numéro de l'Union pharmaceutique ; un numéro de la France médicale ; Pharmacologie du phosphate de chaux, par M. Falières ; notice sur l'émulsion de coaltar saponiné, par M. Lebeuf.

M. le président annonce à la Société la perte qu'elle vient de faire en la personne de M. Tassart, membre résidant, sur lequel M. Desnoix lit une notice nécrologique. (Voir p. 63.)

M. Magnes-Lahens, membre correspondant de la Société, lit une note intitulée : *Nouvelles recherches sur le goudron en boisson et en inhalotion.*

La Société procède à l'élection d'un vice-président et d'un secrétaire annuel. MM. Marais et F. Vigier ayant obtenu la

(1) Nous publierons prochainement un résumé de ce travail.

majorité des suffrages, sont nommés, le premier, vice-président; le second, secrétaire pour l'année 1876.

La Société confie à une commission composée de MM. Marais et St. Martin la vérification des comptes du trésorier.

M. le président met aux voix les conclusions du rapport de M. Méhu sur la candidature de M. Legrip comme membre résidant. La Société approuve ces conclusions.

M. Legrip est nommé membre résidant.

M. Guichard montre à la Société l'appareil qu'il a imaginé pour faire des étiquettes imprimées.

M. Poggiale rend compte des travaux présentés aux Académies des sciences et de médecine. Il appelle l'attention de la Société sur une publication récente de M. Berthelot, la *Synthèse chimique*, et notamment sur le chapitre consacré à la théorie atomique.

M. Poggiale rend compte également d'un rapport sur l'assainissement de la Bièvre qu'il a fait au conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine.

M. Latour lit un rapport sur la candidature de MM. Patrouillard et Vidau au titre de membre correspondant national et de MM. Vasquez de Santiago et Griffith de Dublin au titre de membre correspondant étranger.

M. Baudrimont lit un rapport sur la candidature de M. Yvon au titre de membre résidant.

Dans la prochaine séance, la Société votera sur les conclusions de ces rapports.

La séance est levée à quatre heures.

ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES (1).

Congrès de Nantes. *Section de chimie.* I.—M. P. Schutzenberger rend compte des résultats de recherches poursuivies depuis plus d'un an sur l'albumine et ses congénères, en vue d'établir la constitution de ces corps.

---

(1) *Revue scientifique.*

Ayant observé que l'albumine et les corps analogues, chauffés vers 150° avec de l'hydrate de baryte, se dédoublent entièrement en principes cristallisables, et que la détermination complète de ces principes pourrait résoudre la question encore obscure de la constitution des matières albuminoïdes, M. Schutzenberger a soumis les produits de cette réaction à des analyses qualitatives et quantitatives aussi approchées que possible.

Les principaux résultats auxquels il est arrivé sont les suivants :

1° Les diverses matières albuminoïdes chauffées à 150°, avec de l'eau et de l'hydrate de baryte, dégagent une partie de leur azote, sous forme d'ammoniaque. La quantité d'azote ainsi mise en liberté varie entre 3,5 et 4 p. 100 de la matière, suivant la nature du corps mis en expérience. Il se sépare en même temps un mélange, en proportions variables, suivant l'espèce de la matière albuminoïde, de carbonate et d'oxalate de baryum.

La quantité d'ammoniaque dégagée, comparée au poids de carbonate et d'oxalate de baryum, conduit à ce résultat que cette ammoniaque, ainsi que l'acide carbonique et l'acide oxalique, dérive de la décomposition des groupements de l'urée et de l'oxamide.

2° Toutes les matières albuminoïdes fournissent, dans des conditions identiques, de l'acide acétique dont la quantité est à peu près la même pour toutes et s'élève à une molécule pour 1,612 de substance albuminoïde (une molécule).

3° Le produit de la réaction contient une certaine quantité de sel barytique soluble, non précipitable par l'acide carbonique : la baryte, non précipitable par le gaz carbonique, qui reste en solution, correspond à un atome de baryum pour chaque molécule de substance albuminoïde (1,612).

Les acides qui retiennent la baryte sous forme de sels non précipitables par l'anhydride carbonique, appartiennent au groupe des acides amidés de la formule générale $C^nH^{2n-1}AzO^4$ (acides glutamique, aspartique, etc.).

4° L'analyse immédiate a démontré, dans le produit de la réaction des matières albuminoïdes avec la baryte, la présence des acides amidés de la série $C^nH^{2n+1}AzO^2$ (*n* étant respec-

tivement égal à 7, 6, 5, 4, 3) et notamment de la leucine, de la butalanine, de l'acide amido-butyrique.

A côté de ces termes, on trouve d'autres produits appartenant à une série parallèle non saturée de la formule générale $C^{n}H^{2n-1}AzO^{2}$ (*n* égal respectivement à 6, 5, 4).

D'après l'analyse élémentaire du mélange amidé résultant de l'action de la baryte sur l'albumine, après séparation de l'ammoniaque, du carbonate et de l'oxalate de baryte, ainsi que de l'excès de baryte restée en solution, la réaction peut être représentée, très-probablement, par l'équation suivante :

$$C^{72}H^{112}Az^{18}O^{22}S + 15H^{2}O$$
$$= \underset{\text{Urée.}}{CH^{4}Az^{2}O} + \underset{\text{Oxamide.}}{C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2}} + \underset{\text{Ac. acétique.}}{C^{2}H^{4}O^{2}} + S + \underset{\text{Mélange amidé.}}{C^{67}H^{130}Az^{14}O^{32}}.$$

En retranchant de la formule approximative du mélange amidé deux molécules d'acide glutamique correspondant à la baryte non éliminable par le gaz carbonique, il reste $C^{57}H^{112}Az^{12}O^{24}$, qui répond assez exactement à la formule générale $C^{n}H^{2n}AzO^{2}$, pour $n = 57$.

On voit que cette formule est une moyenne entre la formule $C^{n}H^{2n+1}AzO^{2}$, à laquelle répondent la leucine et ses homologues trouvés dans le mélange, et celle $C^{n}H^{2n-1}AzO^{2}$, à laquelle répondent les corps non saturés également isolés. On peut donc admettre que les corps des deux séries se trouvent en proportions moléculairement équivalentes dans le mélange amidé.

Comme, de plus, toutes les matières albuminoïdes ont donné, dans les mêmes circonstances, des mélanges amidés offrant à peu de chose près la même composition qualitative et quantitative, on est conduit à admettre que les substances protéiques ont toutes un noyau commun, lequel, dans tous ces corps, possède une constitution identique. Cette manière de voir les choses fait revivre l'ancienne théorie de Mulder, mais sous une forme plus précise, puisqu'elle permet de se rendre compte de la constitution de ce noyau ou radical commun (protéine). Les différences observées dans les matières albuminoïdes dépendraient de la nature et des quantités des principes étrangers secondaires qui viennent se grouper autour de ce noyau commun : urée, oxamide, acides glutamique, aspartique, etc.

II. M. le professeur Andrews, de Belfast, décrit devant la section un appareil très-simple, à l'aide duquel on peut faire voir la production de l'ozone dans un cours. C'est un tube en U dont une des branches est beaucoup plus large que l'autre; la branche étroite se prolonge en un tube recourbé qui vient plonger dans une éprouvette pleine d'acide sulfurique. On a engagé dans la branche large un tube en verre mince, fermé par le bas, et l'on a soudé ce tube à la partie supérieure du tube large, de façon à former une espèce de moufle à l'intérieur de la grande branche du tube en U, laquelle est close. Cette moufle est remplie d'eau, et l'on plonge dans celle-ci un des rhéophores d'une bobine de Ruhmkorff; le tube en U lui-même est plongé dans un vase plein d'eau, où vient aboutir le second rhéophore.

On a préalablement rempli l'appareil d'oxygène sec, à l'aide d'une tubulure latérale que l'on a fermée à la lampe ultérieurement. Aussitôt que l'électricité circule, l'ozone se forme dans l'appareil, et l'on voit l'acide sulfurique s'élever dans le tube plongeur. La contraction peut atteindre un dixième du volume de l'oxygène.

M. Andrews ajoute quelques mots sur des expériences relatives à l'ozone et au chlore électrisé.

I. 1° Mélangé à l'oxygène et conservé dans un tube fermé, l'ozone s'y conserve quelques semaines, mais l'intensité de ses réactions caractéristiques va en diminuant.

2° Mélangé avec de l'oxygène dans un tube contenant des fragments de verre, l'ozone disparaît quand on agite le tube. Ce fait est-il dû à l'action mécanique, ou bien est-il dû à la soude que renferme le verre?

3° Si l'on fait passer une petite quantité d'ozone sur des feuilles d'argent, il y a une faible oxydation : le poids des feuilles d'argent ne change presque pas; mais si l'on vient à faire passer sur les mêmes feuilles d'argent une grande quantité d'ozone, celui-ci se détruit complétement.

L'appareil décrit plus haut peut servir à électriser le chlore. Sous l'influence du courant électrique, le gaz ne change pas de volume quand la température a été maintenue constante. Les affinités du chlore ne sont pas changées si le gaz est sec;

mais s'il est humide, il attaque alors le platine, sur lequel il n'a aucune action quand il n'a pas été électrisé. On s'est demandé si, dans ces conditions, il ne se produirait pas un composé oxygéné du chlore.

III. M. Ed. Willm communique, en son nom et au nom de M. Ch. Girard, les résultats de recherches encore incomplètes sur la production et la constitution du bleu de diphénylamine, obtenu par l'action de l'acide oxalique sur cette base, ainsi que sur les produits qui l'accompagnent lors de sa formation. Parmi ces produits, le plus important, et le seul qui soit bien défini jusqu'à présent, c'est la formodiphénylamine

$$Az \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ COH \end{cases}.$$

Cette amine mixte s'obtient facilement par l'action directe de l'acide formique sur la diphénylamine. Elle cristallise facilement d'une solution alcoolique en prismes orthorhombiques, volumineux, fusibles à 73°; elle distille, sans altération, entre 210-220°, sous la pression de 2 centimètres de mercure.

Les réactions sont celles des formamines en général; les agents réducteurs et oxydants ne portent leur action que sur le groupe formyle. La formodiphénylamine ne manifeste pas les réactions colorées de la diphénylamine elle-même, tant que son dédoublement n'a pas eu lieu.

Dans la préparation du bleu par l'action de l'acide oxalique sur la diphénylamine, le produit formé disparaît avec une grande facilité lorsque l'on n'a pas soin de maintenir la température à laquelle on opère dans de certaines limites, — 130° environ. Une fois l'opération achevée, le produit renferme principalement de la diphénylamine, de la formodiphénylamine et une matière d'un brun acajou qui n'a pas encore pu être purifiée.

Lorsque, dans la diphénylamine, le troisième atome de H, du type ammoniaque est substitué par un radical alcoolique aromatique ou par un radical d'acide, la température que l'on peut atteindre sans danger est beaucoup plus élevée. C'est ainsi qu'avec l'acétodiphénylamine on peut élever la température

jusqu'à 180°, sans que le bleu formé soit sensiblement altéré.

Pour obtenir ce bleu, il n'est pas nécessaire de partir de l'acétodiphénylamine toute formée : il suffit de se mettre dans les conditions nécessaires pour lui donner naissance en présence de l'acide oxalique.

L'acétodiphénylamine peut être obtenue, soit par l'action de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle sur la diphénylamine, soit par l'action de l'acide acétique cristallisable, en présence d'un corps déshydratant.

L'acétodiphénylamine cristallise en prismes volumineux qui semblent isomorphes avec les cristaux de la formodiphénylamine. Elle fond à 104°.

Les auteurs font aussi connaître la benzyle-diphénylamine cristallisable en aiguilles déliées, fusibles à 94 - 96° et distillant à 240° dans le vide. Ils décrivent ensuite la marche qu'ils ont suivie pour purifier le bleu commercial soluble. L'analyse de ce bleu montra qu'il constitue un sel soluble d'un acide sulfoconjugué ; le bleu lui-même, avant d'avoir été rendu soluble, est le chlorhydrate d'une amine complexe, résultant de la condensation de plusieurs résidus de diphénylamine soudés par un atome de carbone ou par un des groupes $(CH)'''$ ou $(CH^2)''$.

L'acide chlorhydrique donne avec ce bleu un dégagement de chlorure de méthyle et l'acide azotique fournit de l'acide cyanhydrique.

(La fin prochainement.)

REVUE MÉDICALE.

De l'action des médicaments alcalins sur la formation du glucose urinaire, chez les diabétiques; par MM. H. Bretet, pharmacien à Cusset, et Dr Cornillon, médecin consultant, à Vichy.

(Communiquée à la Société de pharmacie.)

L'amélioration sensible qu'éprouvent les glucosuriques soumis à l'influence d'une eau minérale alcaline n'est maintenant contestée que par un très-petit nombre de médecins. Les statistiques prouvent en effet que, pendant les traitements suivis à Vichy, le sucre diminue progressivement dans les urines, les forces se relèvent, la soif disparaît, l'amaigrissement s'arrête. Si la maladie est récente le sucre finit même par disparaître entièrement, pour revenir, il est vrai, si le malade supprime tout à fait la médication alcaline et les soins hygiéniques qui en sont le complément.

Quel est donc le rôle que jouent les alcalins dans cette diminution ou dans cette disparition du glucose urinaire? Favorisent-ils la combustion du sucre déjà formé et contenu dans le sang, ou bien empêchent-ils la transformation en sucre des matières amylacées?

Les travaux de MM. Poggiale, Lehmann et Cl. Bernard ont fait rejeter la prenière hypothèse; ces savants ont montré qu'en injectant dans le sang une solution de sucre et de bicarbonate de soude, on retrouve dans les urines autant de sucre que lorsque l'injection est faite avec une injection sucrée seulement. Ils ont observé en outre que les carbonates alcalins et les alcalis caustiques ne décomposent le glucose qu'à une température très-élevée et d'une manière très-incomplète.

Nous avons nous-mêmes fait un certain nombre d'expériences en mettant en contact du glucose et du bicarbonate de soude à des températures différentes comprises entre 15 et 60°, à des degrés de dilution très-variés et avec ou sans le contact

de l'air. Les résultats auxquels nous sommes arrivés n'ont fait que confirmer les faits déjà acquis.

La seconde hypothèse a été, au contraire, appuyée par les expériences de M. Pavy. Les recherches de ce savant avaient été précédées par l'observation de certains faits de physiologie végétale relatifs à l'influence des alcalis : M. Fremy, en arrosant un arbre avec une solution alcaline, avait constaté qu'il ne donnait plus de fruits sucrés; d'après M. Martin Damourette, la vigne donne un raisin à peu près privé de sucre si on l'arrose avec de l'urine ou avec une solution alcaline. Ces phénomènes étaient de nature à faire prévoir un résultat analogue dans les fonctions de la vie animale. Les expériences de M. Pavy montrèrent que la salive ne saccharifie plus l'amidon en présence d'une solution de potasse; qu'une solution de potasse ou de bicarbonate de soude, injectée dans la veine porte, s'oppose à la transformation en sucre de la matière glycogène du foie. Pour cet auteur donc les médicaments alcalins agissent chez les diabétiques en empêchant la formation du sucre.

Ces conclusions, toutefois, ne furent acceptées qu'avec timidité; « Si cette opinion devait être admise, dit M. Brouardel (thèse d'agrégation), il faudrait placer les alcalins, non plus parmi les médicaments destinés à détruire le sucre existant dans le sang, mais parmi ceux qui empêchent l'introduction de ce corps dans le sang. »

Les expériences que nous publions aujourd'hui nous ont amené à partager entièrement cette manière de voir. Elles ont porté sur la salive humaine et sur le suc pancréatique de divers animaux, c'est-à-dire sur les deux agents de la digestion des matières féculentes. Nous croyons inutile d'entrer dans le détail des expériences; nous dirons seulement que toutes ont été faites en opérant comparativement sur des quantités égales d'amidon sec, de salive et d'eau; l'un des ballons contenait seulement ces trois substances, à l'autre on ajoutait du bicarbonate de soude. Les ballons étaient placés dans une étuve chauffée à 40° et agités fréquemment. Après un séjour plus ou moins prolongé, mais égal pour chacun des essais comparatifs, les liquides étaient filtrés et dans chacun d'eux le sucre dosé à l'aide de la liqueur de Fehling. Ces nombreux dosages ont

donné des rapports fort peu différents les uns des autres, et la quantité trouvée dans le liquide alcalin étant 1, dans le liquide neutre la moyenne est $\frac{1}{2,40}$ c'est-à-dire que la quantité de sucre était 2,40. Les rapports extrêmes étaient $\frac{1}{2,45}$ et $\frac{1}{2,38}$.

Lorsqu'au lieu d'employer le bicarbonate de soude nous l'avons remplacé par une solution concentrée de potasse, à la dose de quelques gouttes seulement, la différence a été beaucoup plus sensible; les liquides alcalins renfermaient alors si peu de sucre qu'un dosage rigoureux était presque impossible, et nous avons dû nous borner à constater la présence du glucose, qui du reste n'a jamais fait défaut.

Essais avec le suc du pancréas. — Nous avons opéré sur des pancréas de bœuf, de mouton et de porc; les expériences ont été conduites de deux manières : d'abord la glaude était hachée puis soumise à une forte pression, le liquide obtenu (très-légèrement alcalin), divisé en deux parties égales, était mis en contact avec de l'amidon d'une part, de l'amidon et du bicarbonate de soude de l'autre; une égale quantité d'eau était ajoutée aux deux mélanges, et après quelques heures de séjour à l'étuve les liquides filtrés étaient soumis à l'analyse. Nous avons bientôt remarqué qu'en opérant ainsi, le pancréas, à poids égaux, transformait une moins grande quantité d'amidon que lorsque nous employions la méthode décrite plus loin. Nous avons donc abandonné la première; je dois dire, du reste, que les rapports trouvés entre les poids de sucre contenus dans les liquides neutres et dans les liquides alcalins sont restés très-sensiblement les mêmes quel que soit le procédé suivi.

Les chiffres que nous allons donner se rapportent au *modus faciendi* suivant : le pancréas finement haché était placé dans une capsule avec deux fois son poids d'eau distillée; après deux heures de séjour à l'étuve, le tout était jeté sur une toile et exprimé légèrement; le résidu était soumis à deux autres macérations, les liquides réunis et partagés en deux parties égales (ce liquide est neutre au papier de tournesol); dans chaque flacon on ajoutait des poids égaux d'amidon et dans un seul du bicarbonate de soude. Après une macération plus ou moins

prolongée dans une étuve à 40° les liquides sont filtrés, on neutralise celui qui est alcalin à l'aide de quelques gouttes d'acide acétique, puis on les porte à l'ébullition pour coaguler les matières albuminoïdes qui, sans cette précaution, gênent considérablement le dosage du sucre; ce dosage se fait ensuite sans difficulté.

Les expériences que nous avons faites nous ont conduits à des résultats bien différents selon que l'on opère sur le pancréas du bœuf ou sur celui du porc; dans le premier cas le rapport moyen des proportions de sucre est $\frac{1}{4,75}$, c'est-à-dire qu'en opérant sur le pancréas de bœuf la quantité de sucre contenu dans le liquide bicarbonaté étant 1 elle est 1,475 dans le liquide neutre, tandis qu'avec le pancréas de porc le rapport moyen est $\frac{1}{3,69}$.

Des faits qui précèdent nous croyons pouvoir conclure que:

1° Les médicaments alcalins interviennent dans la production du glucose urinaire en diminuant le pouvoir saccharifiant des liquides diastasiques, et par conséquent en empêchant l'introduction d'un excès de sucre dans le sang;

2° Le bicarbonate de soude agit non-seulement sur la diastase salivaire, mais aussi sur le suc pancréatique;

3° Dans ce dernier cas son action est beaucoup plus sensible sur le pancréas des omnivores que sur celui des herbivores.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Extrait d'un rapport fait au Conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine sur l'insabubrité des eaux de la Bièvre; par M. POGGIALE (1).

L'assainissement de la Bièvre a constamment excité la solli-

(1) Au nom d'une commission composée de MM. Boudet, Delpech et Poggiale.

citude des gouvernements de la France et des magistrats de la Cité. Il suffira, pour le prouver, de rappeler la déclaration du roi du 28 septembre 1728, les arrêts du conseil d'État de 1732, 1741 et 1756, la loi de 1777, un arrêté des consuls de 1800, deux ordonnances du préfet de police de 1801 et 1802, une ordonnance royale de 1840 et un arrêté du préfet de la Seine de 1852.

Malgré les efforts que les deux administrations de la Seine et de la préfecture de police n'ont pas cessé de faire pour remédier à l'infection de la Bièvre, les plaintes les plus énergiques des commissions d'hygiène, des riverains, des industriels, des blanchisseurs établis à Cachan et à Arcueil se renouvellent périodiquement.

I. *Source et cours de la Bièvre* (1). — La Bièvre prend sa source entre les villages de Guyancourt et de Bouviers, à 4 kilomètres de Versailles; elle traverse, dans le département de Seine-et-Oise, Buc, Jouy, Bièvre, Igny, et dans le département de la Seine, Antony, la Croix-de-Berny, Cachan, Arcueil et Gentilly. Les Loges, Villeras, Frènes, l'Hay et Villejuif à droite; Verrières, Chatenay, Sceaux, Bourg-la-Reine, Fontenay-aux-Roses et Bagneux à gauche, sont situés à une petite distance de ce cours d'eau. Son parcours est de 32 kilomètres; sa largeur, de $0^m,70$ à 2 mètres dans le département de Seine-et-Oise, est d'environ 4 mètres depuis Antony jusqu'à Paris. Sa profondeur varie de 1 à 2 mètres. Son débit moyen est de 4,000 litres environ par minute, mais il s'abaisse considérablement pendant l'été et après une longue sécheresse. Le courant de la Bièvre est faible, surtout dans le département de la Seine. Les eaux de cette rivière sont, depuis sa source jusqu'à Antony, généralement assez claires et inodores, d'une saveur fraîche, agréable, et propres à tous les usages domestiques. Aussi y trouve-t-on des poissons et les herbes vertes y sont-elles abondantes. Depuis Antony jusqu'à Paris, elles deviennent de plus en plus troubles et infectes; les plantes et les poissons disparaissent complétement.

---

(1) Le rapport *in extenso* comprend un plan indiquant le cours de la rivière depuis sa source jusqu'à l'égout collecteur.

Le lit de la Bièvre, généralement sablonneux dans la partie supérieure de son cours, se remplit d'une vase noire et épaisse à Antony, Cachan, Arcueil, Gentilly et Paris. Le fond et les bords de la rivière sont perméables; son cours est lent, le volume d'eau insuffisant, les déjections et les détritus qui y sont amenés ne sont pas entraînés. L'eau est chargée d'une quantité considérable de matières organiques en dissolution ou en suspension; elle dégage des bulles de gaz fétides composés d'acide sulfhydrique, d'ammoniaque, de sulfhydrate d'ammoniaque, d'hydrogène carboné et d'azote. Sur certains points et pendant les chaleurs de l'été, ce dégagement est tellement abondant que l'eau semble être en ébullition. Des écumes blanchâtres et des crasses noires flottent à la surface. Depuis Cachan jusqu'à la Seine, les émanations sont intolérables; le fer, le plomb, le cuivre et les peintures à base de plomb ne tardent pas à prendre une teinte plombée et à se couvrir d'une couche de sulfure métallique. Le blanchissage du linge y devient presque impossible, et les riverains se plaignent d'être souvent malades. A Cachan, à Arcueil, à Gentilly et dans Paris, la vase renferme une quantité considérable de débris animaux; elle se dessèche pendant les chaleurs de l'été, se fendille et laisse échapper des exhalaisons malsaines. On peut donc dire sans exagération que la Bièvre n'est plus qu'un égout infect et dangereux pour les villages du département de la Seine et les quartiers de la ville qu'elle traverse.

La Bièvre reçoit les eaux industrielles, ainsi que les égouts et les eaux ménagères d'Antony, Frènes, l'Hay, Chatenay, Sceaux, Bourg-la-Reine, Fontenay-aux-Roses, Cachan, Bagneux, Arcueil et Gentilly.

Dans son parcours elle se divise souvent, en deux ou plusieurs branches. Les rivières appelées *mortes* contenant très-peu d'eau sont les plus infectes. Il est donc très-désirable qu'on puisse les supprimer dans l'intérêt de la santé publique.

Il n'existe qu'un petit nombre de blanchisseurs au-dessous de la Croix-de-Berny, mais à Arcueil et surtout à Cachan presque toute la population ouvrière se livre à ce genre d'industrie. Aussi les eaux sont-elles sales et savonneuses et répandent-elles une mauvaise odeur.

A mesure qu'on approche de Paris, le limon de la Bièvre devient plus noir et plus abondant, le dégagement des gaz plus considérable, l'infection plus grande, et l'on peut dire que ce cours d'eau n'est plus alors qu'un égout; on comprend donc que les plaintes des riverains soient générales et très-énergiques.

La Bièvre reçoit à droite, immédiatement après le chemin de fer de ceinture, un égout considérable dont les eaux noires infectent au plus haut degré ce cours d'eau. A cet endroit le dégagement des gaz est tellement tumultueux qu'ils entraînent à la surface des plaques noires et épaisses; l'odeur qu'ils répandent est vraiment intolérable. Elle reçoit également d'autres égouts sur divers points dans le 5e et le 13e arrondissement.

Une très-grande superficie du 13e arrondissement et une partie du 14e écoulent leurs eaux dans la Bièvre: la rive gauche reçoit les eaux d'un bassin d'environ 225 hectares, compris entre les fortifications, les rues de la Tombe-Issoire et du Faubourg-Saint-Jacques et le boulevard de Port-Royal; la rive droite reçoit les eaux d'un bassin d'environ 144 hectares compris entre les fortifications, les avenues d'Ivry, de Choisy et des Gobelins et le boulevard Arago.

La Bièvre n'est pas canalisée entre les fortifications et le boulevard d'Italie.

Elle reçoit à droite et à gauche, entre les fortifications d'Italie et l'égout collecteur, les eaux de plusieurs ruisseaux, de quelques égouts et d'un grand nombre d'établissements classés dont M. Poggiale a donné l'énumération dans son rapport. Ce sont des mégisseries, des tanneries, des teintureries, des maroquineries, des corroieries, des féculeries, etc.

II. *Insalubrité de la Bièvre; assainissement.* — 1° Il résulte des considérations qui précèdent, des renseignements que M. Poggiale a recueillis depuis la source de la Bièvre jusqu'à la Seine, comme aussi des plaintes énergiques et incessantes des riverains, que ce cours d'eau exerce une influence fâcheuse sur la santé des habitants.

Hallé a constaté, dans un très-intéressant mémoire présenté en 1790 à la Société royale de médecine, que des fièvres intermittentes de mauvais caractère et des maux de gorge gangréneux avaient

été fréquemment observés sur les bords de la Bièvre. De son côté, Double, dans un rapport adopté par l'Académie de médecine le 9 avril 1822, fit connaître qu'à plusieurs époques on avait observé des épidémies graves dans le faubourg Saint-Marceau.

Mais en supposant que la Bièvre ne soit pas dangereuse pour la santé publique, tout le monde est bien obligé de reconnaître que les gaz et les vapeurs qui s'en échappent sont insupportables. L'incommodité seule de cette rivière justifierait donc les efforts de l'administration et des hygiénistes pour l'améliorer.

Quelles sont les causes de l'infection de la Bièvre ? Cette infection est-elle due aux usines établies à Antony, à la Croix-de-Berny, à Cachan, à Arcueil et à Gentilly ? Est-elle causée, au contraire, par les égouts, les ruisseaux et les eaux ménagères des communes ?

Nous avons vu que depuis Antony jusqu'à l'enceinte de Paris, il n'existe qu'un petit nombre d'établissements classés, tels que féculeries, tanneries, mégisseries, corroieries, maroquineries et teintureries. On peut donc affirmer que ces usines ne contribuent que pour une faible part à l'altération des eaux ; il n'en est pas de même des buanderies dont le nombre est si considérable, notamment à Cachan, Arcueil et Gentilly ; il est incontestable qu'elles troublent et infectent profondément la rivière.

L'administration, nous aimons à le reconnaître, a fait tous ses efforts, dans Paris, pour rendre l'écoulement des eaux facile et prompt, mais aucune amélioration notable n'a été apportée au cours de la Bièvre à l'extérieur de Paris et jusqu'au boulevard d'Italie. Il convient de faire remarquer que l'assainissement de cette rivière présente de grandes difficultés, si l'on considère que le volume d'eau est très-faible, surtout après de longues sécheresses, que les barrages en interrompent fréquemment le cours et qu'elle reçoit cependant les eaux industrielles d'un nombre considérable d'établissements classés, les égouts et les eaux ménagères de plusieurs communes et d'une partie du 13e arrondissement. On comprend ainsi, d'une part, combien doit être grave l'insalubrité de ce cours d'eau et, d'autre

part, l'impossibilité d'y remédier, si l'on n'adopte pas la mesure radicale que j'aurai l'honneur de proposer plus loin.

(*La fin prochainement.*)

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

La distribution des prix de l'École supérieure de pharmacie de Paris a eu lieu le 18 novembre.

La séance a été ouverte par M. le directeur qui a prononcé l'allocution suivante :

Messieurs,

Au premier rang des antiques usages dont notre vieille et bien chère Université de France s'enorgueillit de garder pieusement le souvenir, il faut compter celui qui nous rassemble chaque année, maîtres et élèves, en un même jour de fête.

Les maîtres s'y rappellent le temps souvent, hélas! bien éloigné, où, dans cette même enceinte, ils trouvaient la consécration de leurs premiers efforts ; les élèves, en y recevant la récompense de leurs laborieuses études, viennent y prendre l'engagement de poursuivre courageusement celles-ci jusqu'au moment où, nous quittant, ils iront grossir les rangs des pharmaciens savants qui sont l'honneur du corps.

Quant à ceux d'entre vous, Messieurs, dont les hasards de la lutte ont trahi les espérances, ils applaudiront aux succès de leurs camarades, et se prépareront à prendre une revanche que Dieu ne refuse jamais, soyez-en sûrs, aux âmes généreuses et vaillantes.

Durant l'année qui commence vous devrez malheureusement continuer vos travaux dans des amphithéâtres dont l'insuffisance éloigne, dès les premiers jours, bon nombre d'entre vous, dans des laboratoires improvisés où vous vous entassez intrépidement, bravant tout à la fois et les accidents des opérations chimiques et le danger glorieux d'être ensevelis sous les ruines de la maison légendaire, mais effondrée, de Nicolas Houel. Combien nous est trop applicable ce mot de V. Cousin : « Nous sommes pleins de vie, et nous habitons dans des ruines. »

Espérons que bientôt, dans un quartier plus central, nous verrons enfin s'élever une nouvelle école plus en rapport avec les besoins multiples de nos études, et répondant aux légitimes exigences de l'enseignement moderne, récemment complété et rendu le même pour tous nos élèves.

Souhaitons d'y porter ensemble les traditions que nous ont léguées nos devanciers, et de marcher comme eux dans la voie de la science et du progrès. C'est sur ce vœu que je termine, ne voulant pas retarder davantage le moment où vous allez recevoir des récompenses si bien méritées, et vous souhaitant la bienvenue pour l'année qui commence, et que vous couronnerez, j'en suis certain, par de nouveaux et féconds succès, garantie de vos destinées.

Les prix ont été distribués dans l'ordre suivant :

CONCOURS GÉNÉRAUX

Troisième année. — *Premier prix :* M. Demelle ; — *Second prix :* M. Gérard ; — *Mention avec honneur :* M. Dardel.

Deuxième année. — *Premier prix :* M. Léger ; — *Second prix*. M. Simonnet ; — *Mention avec honneur :* M. Ruyssen.

Première année. — *Premier prix :* M. Degraène ; — *Second prix :* M. Bourquelot ; — *Mention avec honneur :* M. Lecœur.

PRIX DES TRAVAUX PRATIQUES

Troisième année (Chimie). — *Médaille d'or :* M. Demelle ; — *Médaille d'argent :* M. Gérard ; — *Médaille de bronze :* M. Dardel ; — *Mention avec honneur :* M. Duvin.

Deuxième année (Chimie). — *Médaille d'or :* M. Ruyssen ; — *Médaille d'argent :* M. Dubuisson ; — *Médaille de bronze :* M. Léger ; — *Mentions avec honneur :* MM. Poulenc et Weill.

Première année (Chimie). — *Médaille d'or :* M. Guinochet ; — *Médaille d'or :* M. Allain ; — *Médaille d'argent :* M. Lepetit ; — *Médaille d'argent :* M. Richard ; — *Médaille de bronze :* M. Dumont ; — *Médaille de bronze :* M. Kuenemann ; — *Mentions avec honneur :* MM. Barré, Gautrelet, Laboureur et Chiron.

Botanique. — *Médaille d'or :* M. Bourquelot ; — *Médaille*

d'or : M. Hariot; — *Médaille d'argent :* M. Tarin; — *Médaille d'argent :* M. Mailfain; — *Médaille de bronze :* M. Pelisson; — *Médaille de bronze :* M. Liégard; — *Mentions avec honneur :* MM. Guignard, Masse, Richard, Labouré et Auvray.

BOTANIQUE. — *Médaille d'argent :* M. Galimard, élève de troisième année, hors série; — *Mention avec honneur :* M. Guinochet.

PRIX DESPORTES

M. Lecœur.

NÉCROLOGIE.

La Société de pharmacie de Paris vient de perdre M. Tassart, le doyen de ses membres résidants. Cet homme de bien est mort, à quatre-vingt-trois ans, dans sa propriété de Rueil.

Bien qu'éloigné de Paris, M. Tassart assistait régulièrement aux séances de notre Société. Nous nous rappelons tous l'avoir vu à notre réunion du 3 novembre dernier; rien ne pouvait faire supposer alors qu'il lui restât si peu de jours à vivre.

Le vendredi 12 novembre, il ressentit quelques vagues douleurs au sommet de la poitrine. Il ne consentit qu'avec peine à consulter son médecin. Après avoir passé comme d'habitude la soirée à lire et à causer, il se coucha, et, le lendemain, il fut trouvé mort dans son lit.

M. Tassart était né à Sézanne, département de la Marne. Il fit ses études chez son père, qui était chef d'institution; à seize ans il entra, comme élève, dans une pharmacie de la rue des Deux-Ponts. En 1812, alors qu'il venait à peine de finir son stage, il fut requis comme officier de santé et partit pour la grande armée. Fait prisonnier à la retraite de Moscou ainsi que Hottot, Battaille et Boissel, ces quatre camarades se lièrent, pendant leur captivité, d'une étroite amitié. Ces liens, rendus plus étroits encore par une commune infortune, ne purent être rompus que par la mort successive des quatre amis;

Battaille, Boissel et Hottot précédèrent M. Tassart dans la tombe.

Vers la fin de 1815, il revint en France, concourut pour l'internat des hôpitaux et fut admis comme interne à l'Hôtel-Dieu.

Lors d'une visite de Louis XVIII à Notre-Dame, des gens mal élevés s'avisèrent de jeter des immondices sur la voiture du roi. Les gendarmes, croyant que cette insulte à la royauté partait de l'Hôtel-Dieu, se précipitèrent dans cet hôpital et trouvèrent M. Tassart et son collègue Dupuytren occupés à la pharmacie, et, sans tenir compte des protestations de ces deux jeunes gens qui ignoraient absolument ce qui venait de se passer, les garrottèrent et les conduisirent à la préfecture de police, d'où ils ne sortirent que le lendemain, réclamés par Dupuytren, le célèbre chirurgien, frère du compagnon de M. Tassart.

Peu de temps après, M. Tassart fut nommé pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine, d'où il sortit pour entrer comme économe à la pharmacie centrale des hôpitaux. Il exerça ces délicates fonctions jusqu'au moment où il crut devoir, après trente-sept ans de service, prendre sa retraite. La Société de pharmacie le nomma son trésorier, et lui eût certainement maintenu ce titre jusqu'à sa mort s'il n'eût lui-même désiré être relevé de ses fonctions; alors, pour lui donner un témoignage de son estime et de sa reconnaissance, elle l'appela à présider ses séances. Il occupa le fauteuil de la présidence et dirigea les discussions avec la scrupuleuse ponctualité qu'il apportait dans tous les actes de sa vie. La vie privée de M. Tassart fut celle d'un homme de bien. Jeune encore, il eut la douleur de perdre une sœur pour laquelle il avait une profonde affection. Cette sœur laissait trois filles et deux garçons, dont l'aîné était encore enfant. M. Tassart se chargea de cette nombreuse famille, et, pour mieux accomplir la tâche qu'il s'était imposée, il renonça pour lui-même aux joies de la paternité et resta célibataire jusqu'au jour où ses neveux et ses nièces, tous élevés, instruits, dotés et mariés par ses soins, furent en état de se suffire à eux-mêmes. Aussi l'entouraient-ils des soins les plus affectueux, et leur

douleur, le jour de ses funérailles, témoignait de la profonde amitié qu'ils avaient pour lui.

Ce court et modeste éloge de la vie de M. Tassart ne saurait être mieux résumé que par ces deux mots : *Transiit benefaciendo.*

DESNOIX.

VARIÉTÉS.

La séance solennelle de rentrée de l'École préparatoire de médecine et de pharmacie, de l'École des sciences et des lettres de Nantes et la distribution des prix aux élèves ont eu lieu le 3 novembre 1875, sous la présidence de M. Gousset, assisté de MM. Pihan-Dufeillay et Bobierre,

M. le professeur Malherbe a prononcé un discours *sur la certitude en médecine.*

Société de prévoyance des pharmaciens de 1re classe du département de la Seine. — *Séance du 12 octobre* 1875. — Présidence de M. CRINON, président.

M. Morin, pharmacien de 1re classe, est nommé membre titulaire de la Société.

En réponse à une lettre que lui adresse le comité des chambres syndicales relativement aux prochaines élections consulaires, le conseil décide qu'il ne proposera pas de candidat.

MM. Guesquin et Dadiès, ayant formé opposition à l'arrêt par défaut rendu contre eux le 8 juillet, ont été déboutés de leur opposition par un arrêt contradictoire à la date du 5 septembre. Ils se pourvoient en cassation.

MM. Boulet et Ce et Caumont sont condamnés à 500 francs d'amende chacun et aux dépens.

M. Jorda, herboriste, a été condamné à 500 francs d'amende et aux dépens pour exercice de la pharmacie.

La troisième session des examens pratiques, pour l'année 1875, a eu lieu le mercredi 3 et le jeudi 4 novembre, à l'amphithéâtre de l'institution Ganot-Cammaille, rue de l'Éperon, n° 12.

Sur les huit candidats qui se sont fait inscrire et qui ont subi les épreuves réglementaires, six ont été admis.

Le jury était composé, ainsi qu'il le sera d'ailleurs pour la prochaine session qui aura lieu au commencement du mois de février 1876, de MM. Crinon, Cassan et Limousin, membres titulaires; Comar et Ferrand, membres suppléants.

École des hautes études. — M. Lauth a signalé au Conseil général de la Seine l'intérêt que présente l'École des hautes études et exposé l'état fâcheux des laboratoires de la Sorbonne.

Considérant qu'il importe de faciliter les hautes études scientifiques pour les jeunes gens sans fortune et dont les aptitudes et le zèle auront été reconnus, il a proposé l'inscription au budget spécial de l'instruction publique du département de la Seine d'un crédit de 24,000 francs à titre de subvention pour les élèves de l'École pratique des hautes études. Cette somme serait consacrée à la fondation de bourses d'études et de bourses de voyage, à répartir entre les quatre sections de l'École dans la proportion suivante: sciences physico-chimiques, sciences naturelles et sciences mathématiques 12,000 francs; sciences historiques et philosophiques 12,000 francs.

Ces bourses seraient accordées sur la proposition de l'École des hautes études, réunie en conseil.

M. Vulpian est nommé doyen de la Faculté de médecine de Paris.

Faculté de médecine et de pharmacie de Lille. —Cette Faculté est définitivement instituée par un décret présidentiel.

L'École de médecine et de pharmacie de Marseille est déclarée école de plein exercice.

Concours. — Un concours pour les emplois d'élèves en pharmacie dans les hôpitaux de Paris s'ouvrira le 24 janvier 1876.

Concours. — Un concours pour trois emplois de suppléant des chaires de chimie, pharmacie, matière médicale et histoire naturelle sera ouvert le 15 mai 1876, à l'École de médecine et

de pharmacie de Tours, le 1[er] juin 1876 à celle de Toulouse et le 1[er] mai à celle de Besançon.

M. Dupreuv est nommé professeur de chimie à l'École de médecine et de pharmacie de Rouen.

MM. de Nozeille et Sambuc ont été promus au grade de pharmacien principal dans le corps de santé de la marine.

M. Hlasiwetz, membre de l'Académie des sciences et professeur de chimie au Polytechnicum de Vienne, conseiller d'État, est décédé subitement le 8 octobre dernier.

BIBLIOGRAPHIE.

Traité pratique des essais au chalumeau; par M. TERREIL, aide-naturaliste et chef des travaux chimiques au Muséum d'histoire naturelle, avec figures dans le texte, chez Savy, libraire, rue Hautefeuille, 24.

Le livre de M. Terreil comprend la description du chalumeau et des instruments que nécessite son usage; un chapitre est consacré aux réactifs employés dans les essais pyrognostiques et à la flamme considérée comme réactif au point de vue des colorations qu'elle prend sous l'influence des corps.

Les deux derniers chapitres traitent de la marche générale à suivre dans les essais au chalumeau et de l'étude des caractères généraux que les corps présentent au chalumeau.

Le nouveau traité de M. Terreil sera très-utile aux chimistes, aux minéralogistes, aux géologues et aux métallurgistes.

Un petit ouvrage que vient de publier la librairie C. Reinwald, sous le titre : *Guide pour l'analyse de l'eau au point de vue de l'hygiène et de l'industrie*, traduit de l'allemand par le Dr Strohl, plrarmarcien en chef de l'hôpital militaire de Belfort, donne une méthode simplifiée pour arriver à une détermination exacte des différents éléments des eaux. L'auteur de la Méthode (le professeur Reichardt, de Iéna) s'est surtout attaché à son côté pratique, afin que des personnes mêmes qui ne s'occupent pas spécialement de chimie puissent s'en servir avec exactitude. Ce petit ouvrage contient 31 figures sur bois, intercalées dans le texte.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Étude expérimentale sur l'action de l'acide salicylique; par MM. Feser et Friedberger (1). — Conclusions : 1° L'administration longtemps continuée de petites doses d'acide salicylique aux animaux domestiques est sans effet fâcheux sur leur digestion, leur nutrition et leur état général.

2° Une très-petite quantité d'acide salicylique n'arrête pas l'action de la salive ni du suc gastrique sur les aliments; une proportion plus forte en ralentit considérablement les effets physiologiques, et les arrête immédiatement si la dose d'acide salicylique est assez élevée.

3° Les herbivores supportent sans inconvénient de plus hautes doses d'acide salicylique que les carnivores de même poids. Cette différence d'action résulte sans doute de la plus rapide élimination de ce corps par les reins chez les herbivores que chez les carnivores ; elle explique également l'accumulation des effets chez les carnivores. En effet, chez les herbivores, les aliments introduisent dans le sang des quantités considérables de sels alcalins, qui exercent une action très-favorable à l'élimination de l'acide salicylique. Les expériences qui ont été faites sur des carnivores, soumis à une alimentation mixte ou exclusivement végétale, confirment cette manière de voir.

4° Chez les chiens auxquels on administre 1 gramme d'acide salicylique par 5 kilogrammes de poids de l'animal, l'empoisonnement se manifeste par de la paralysie des extrémités et des troubles de la respiration et de la circulation. Le salicylate de soude à haute dose est toxique et même mortel pour les carnivores ; il est supporté à des doses plus élevées par les herbivores.

5° Des doses élevées et assez longtemps continuées deviennent toxiques pour les herbivores quand on diminue la dose de leur

(1) *Neues Repert. für Pharm.*, 1875, p. 510.

fourrage, probablement parce que la proportion de sel alcalin libre dans le sang se trouve également diminuée; l'élimination de l'acide salicylique devient moins rapide et les effets toxiques s'accumulent rapidement.

6° La mort qui suit l'administration de hautes doses d'acide salicylique ou de salicylate de soude résulte de la paralysie de la respiration.

7° L'acide salicylique existe dans le sang en combinaison avec les matières albumineuses.

8° Bien qu'ils aient administré à des chevaux des doses élevées d'acide salicylique, MM. Feser et Friedberger n'en ont pas retrouvé dans l'urine (alcaline) : l'acide salicylique ne se retrouvait qu'à l'état d'hippurate.

9° On a pu retirer de l'urine (acide) de chien 63 p. 100 de l'acide salicylique ingéré; les 37 centièmes non retrouvés ont passé avec les excréments ou se sont décomposés. L'acide salicylique de l'urine de chien est en partie libre, en partie à l'état de salicylate de potasse, tous deux solubles dans l'éther, enfin en partie à l'état de combinaison insoluble dans l'éther.

10° Injecté sous la peau, l'acide salicylique peut être retrouvé dans le suc gastrique et dans le liquide intestinal.

Sur la ditamine ou ditaïne; par MM. J. Jobst et O. Hesse (1). — Pour obtenir l'alcaloïde de l'écorce de dita, MM. Jobst et O. Hesse épuisent à froid, l'écorce pulvérisée par l'essence de pétrole; cela fait, ils traitent la poudre par l'alcool bouillant. Le liquide alcoolique jaune est étendu d'une petite quantité d'eau et distillé. Le résidu de la distillation renferme l'alcaloïde en combinaison avec un acide; on le filtre pour en séparer une matière résineuse verte, on neutralise le liquide filtré par une petite quantité de carbonate de soude qui précipite la ditamine que l'on enlève en agitant la masse liquide avec de l'éther. En ajoutant de l'acide acétique dilué à la solution éthérée, on en sépare la ditamine; à l'aide d'un peu de

(1) *Pharmaceutical journal*, d'après *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVIII. Sur ce sujet, voir ce recueil, 4e série, 1873, t. XVIII, p. 225, et t. XIX, p. 84.

noir animal, la liqueur peut être dépouillée en grande partie de sa matière colorante jaune, après quoi une addition d'ammoniaque en précipite la ditamine en flocons blancs.

La ditamine est blanche, peu amère; très-soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, l'alcool; l'essence de pétrole la dissout à peine; tous ces dissolvants la déposent à l'état cristallin. L'acide sulfurique concentré lui donne une coloration rouge, qui devient violette par une légère élévation de température; l'acide azotique la colore en jaune en la dissolvant, la chaleur fait passer cette coloration au vert foncé, puis au violet, et alors il se dégage des vapeurs rouges. La ditaïne et la ditamine paraissent être un seul et même alcaloïde. L'écorce contient en outre de l'oxalate de chaux dans une proportion considérable, un acide organique cristallisable, et diverses matières résineuses qui ont été analysées.

Solubilité des bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque; par M. C. H. Dibbits (1).

Solubilité dans 100 parties d'eau.

Température en degrés centigrades.	Bicarbonate de potasse	Bicarbonate de soude.	Bicarbonate d'ammoniaque.
0	22,45	6,9	11,9
5	25	7,45	13,7
10	27,7	8,15	15,85
15	30,4	8,85	18,8
20	33,2	9,6	21,3
25	36,1	10,35	23,9
30	39	11,1	27
35	42,05	11,9	
40	45,25	12,7	
45	48,6	13,55	
50	52,15	14,45	
55	55,9	15,4	
60	60	16,4 (2)	

(1) *Zeitschr. d. Allg. österr. Apotheker Vereines*, 20 sept. 1875, et *Journal für praktische Chemie*, t. X, p. 110.

(2) Ces résultats sont à peu près les mêmes que ceux que M. Poggiale a publiés dans son premier mémoire sur la solubilité des sels.

La Gomme ammoniaque et la racine de Dorema; par M. W. Dymock (1). — C'est Bombay qui est le principal marché de la gomme ammoniaque; on l'y apporte des ports du golfe Persique en ballots couverts de nattes ou de toile grossière, où l'on retrouve toutes les parties de la plante imprégnées de gomme-résine. Un examen minutieux de ces débris y fait reconnaître le *Dorema ammoniacum*, Don. Les graines y sont si nombreuses qu'il y en avait plus de 100 livres (37 kilog.) dans une chambre où l'on effectuait le triage des produits bruts. Cela indique que la récolte de la gomme-résine a lieu après la maturité du fruit, et qu'il est difficile de séparer les produits exsudés; d'ailleurs la gomme-résine paraît provenir de toutes les parties de la plante, du fruit comme de la tige, sous l'influence des piqûres d'insectes.

On classe la gomme ammoniaque en grosses, moyennes et petites larmes blanches; ces dernières sont souvent souillées de terre et d'impuretés que l'on sépare. Les larmes qui arrivent à Bombay pendant la saison du mousson sont molles et souvent soudées en masse.

La racine du *Dorema* est un produit commercial abondant sur le marché de Bombay; elle arrive en grande quantité de la Perse sous le nom de Boi; elle a les mêmes usages que l'encens dans les temples. Les plus grosses racines ont 3 pouces de diamètre au collet : elles sont ordinairement plus ou moins fourchues; l'écorce en est mince, papyracée comme celle de la racine de Sumbul. On a exporté cette racine en Europe sous le nom de racine de Sumbul, après l'avoir taillée et imprégnée de musc. Vieillie et rongée par les vers, elle devient spongieuse et molle, et un observateur peu attentif peut alors la confondre avec celle de Sumbul.

Sur le sirop d'iodure de fer; par M. Max Tschirner. — En 1860, M. Mayer a proposé d'ajouter au sirop d'iodure de fer une petite quantité d'hyposulfite de soude pour en assurer la conservation. M. Tschirner s'est convaincu par de nouvelles expériences de l'efficacité de ce procédé. C. Méhu.

---

(1) *Pharmaceutical Journal*, 13 oct. 1875.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Recherches sur l'action du couple zinc-cuivre sur le chloroforme, le bromoforme et l'iodoforme; par MM. J. H. Gladstone et A. Tribe (1). *Chloroforme.* — A la température ordinaire, le couple n'agit pas sur le chloroforme pur ni mélangé à l'éther. Le chloroforme dissous dans l'alcool n'est pas non plus décomposé à la température ordinaire, mais vers 50° C. sa décomposition commence et marche bientôt rapidement. En opérant sur 5 centimètres cubes de chloroforme et 20 centimètres cubes d'alcool absolu, 984 centimètres cubes le gaz ont été recueillis en dix-neuf minutes; l'action décomposante, d'abord lente, devint bientôt si énergique qu'il fallut refroidir le flacon. Le chlore combiné au zinc représentait $5^{gr},92$ de chloroforme.

Dans une seconde expérience, faite sur les mêmes volumes d'alcool et de chloroforme chauffés pendant quinze minutes à la température de 20° C., il ne s'est rien produit; en élevant la température à 50°, on a recueilli 967 centimètres cubes de gaz en quinze minutes. Ce gaz, lavé à l'eau et à l'alcool, a les propriétés de l'hydrure de méthyle.

Le résidu du flacon est visqueux, soluble dans l'alcool, l'eau en précipite de l'hydrate d'oxyde de zinc; débarrassé de l'alcool par la distillation, ce produit a été reconnu pour du chloro-éthylate de zinc dû à la réaction :

$$C^4H^4Cl^2 + 2C^4H^6O^2 + 2Zn = C^4H^6 + 2C^4H^5ClO^2Zn.$$

Il se forme aussi une petite quantité d'acétylène.

Les 92 centièmes de la réaction peuvent être exprimés par l'équation

$$C^2HCl^3 + 3C^4H^6O^2 + 3Zn = C^2H^4 + 3C^4H^5O^2ClZn,$$

(1) *Journal of the chemical Society*, juin 1875.

et le reste par cette autre équation

$$2C^2HCl^3 + 3Zn = C^4H^2 + 3ZnCl^2.$$

Le couple n'a presque pas d'action sur le chloroforme en présence de l'eau à la température de 12° C. à 20°. Son action décomposante est beaucoup plus rapide, mais elle diminue de plus en plus après la première heure, à cause de la production de l'oxychlorure de zinc sur le zinc du couple. La réaction est représentée par

$$2C^2HCl^3 + 3H^2O^2 + 6Zn = 2C^2H^4 + 3(ZnCl^2ZnO^2).$$

Cette réaction indique un facile moyen de préparer le gaz des marais.

L'action des feuilles de zinc minces et très-divisées sur le chloroforme mélangé à l'alcool absolu, à une température de 60° C., est presque nulle; il se dégage du gaz des marais et il se forme du chloro-éthylate de zinc; en ajoutant à l'alcool un quart de son volume d'eau distillée, on obtient de l'oxychlorure de zinc et C^2H^4.

Bromoforme. — Avec un couple formé de feuilles minces, au bout d'une ou de deux minutes, l'action sur le mélange de bromoforme et d'alcool absolu devient si violente qu'il y a presque explosion; aussi faut-il se servir de lames épaisses.

7 grammes de bromoforme et 20 centimètres cubes d'alcool absolu ont été soumis à l'action du couple; il a fallu bientôt refroidir le vase; au bout de sept minutes, le dégagement de gaz avait cessé; on a recueilli un mélange de gaz des marais et d'acétylène. Le gaz des marais correspond à 2,21 de bromoforme, et l'acétylène à 1,33 de bromoforme. Le résidu du flacon où la réaction s'est passée renferme du bromo-éthylate de zinc. Le total des éléments recueillis représente 6^{gr},5 de bromoforme. Les deux équations suivantes expriment l'ensemble des réactions :

$$(a)\ C^2HBr^3 + 3C^4H^6O^2 + 3Zn = C^2H^4 + 3C^4H^5O^2BrZn.$$
$$(b)\ 2C^2HBr^3 + 3Zn = C^4H^2 + 3ZnBr^2.$$

Les volumes de gaz recueillis montrent que les deux tiers du bromoforme sont décomposés suivant l'équation *a* et l'autre tiers suivant l'équation *b*.

En faisant réagir des feuilles de zinc minces et découpées en

petits fragments sur un mélange de 7 grammes de bromoforme et 20 centimètres cubes d'alcool absolu à une température de 50—60°, on recueille les mêmes gaz que précédemment, mais l'acétylène est dans une moindre proportion.

A la température de 60°, le zinc décompose un mélange d'eau et de bromoforme en donnant du gaz des marais et une petite quantité d'acétylène.

Iodoforme. — Le couple n'agit que d'une façon presque imperceptible sur le mélange d'iodoforme et d'alcool absolu à la température ordinaire; vers 40° C., la réaction devient sensible et l'agitation du mélange l'active considérablement. 8^{gr},45 d'iodoforme et 10 centimètres cubes d'alcool absolu, à la température de 40°, ont donné des gaz pendant vingt-cinq minutes. Le gaz des marais correspondait à 3^{gr},97 d'iodoforme et l'acétylène à 2^{gr},32 d'iodoforme.

Le zinc en feuilles minces très-divisées décompose le mélange d'iodoforme et d'alcool absolu; les mêmes gaz que précédemment ont été recueillis, mais l'acétylène est dans une moindre proportion que dans le cas où l'on fait agir le couple.

$$C^2HI^3 + 3C^4H^6O^2 + 3Zn = C^2H^4 + 3ZnC^4H^5O^2I.$$

En résumé, sous l'influence du couple zinc-cuivre, le chloroforme a donné 1,7 pour 100 d'acétylène, le bromoforme 19 pour 100 et l'iodoforme 27,4 pour 100 de son poids.

C. Méhu.

Action de l'ammoniaque sur l'alizarine; par MM. Liebermann et H. Troschke (1). — L'action de l'ammoniaque sur l'alizarine n'avait été étudiée qu'à une époque où cette matière colorante était encore mal connue; les auteurs l'ont examinée de nouveau.

Quand on chauffe en vase clos entre 150 et 200° un mélange d'alizarine pure et d'ammoniaque moyennement concentrée, on obtient une solution pourpre. Les acides précipitent de la liqueur une matière floconneuse brune renfermant de l'alizarine non modifiée et de l'alizarinamide ou amidoxyanthra-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 379.

quinone. On traite le précipité par la baryte hydratée qui ne dissout pas l'alizarine, mais dissout bien son dérivé. Ce dernier est précipité de nouveau en neutralisant la baryte par un acide, puis purifié par des cristallisations dans l'alcool. Le composé ainsi obtenu constitue des aiguilles brunes, miroitantes, solubles dans l'alcool et surtout dans les alcalis en produisant des liqueurs pourpres, fusibles un peu au-dessus de 250° et présentant la composition de l'alizarinamide $C^{28}H^{9}AzO^{6}$. Le composé barytique soluble dans l'eau ne renferme qu'un équivalent de métal.

Si l'on fait la même réaction avec de l'ammoniaque en solution aqueuse concentrée, on obtient en même temps que l'alizarinamide un corps cristallisant pendant le refroidissement de la liqueur et facile dès lors à séparer. Ce corps diffère du précédent par une molécule d'eau en moins. Insoluble, on vient de le voir, dans l'ammoniaque, il forme avec la baryte un composé violet foncé que l'eau ne dissout pas.

Pour purifier l'alizarine du commerce, les auteurs suivent la méthode suivante. L'alizarine artificielle étant dissoute dans une dissolution étendue de soude caustique, on sépare par filtration l'anthraquinone qu'elle renfermait. La liqueur claire, saturée par un courant d'acide carbonique, donne un précipité d'alizarate de soude. Ce dernier, redissous dans la soude et soumis deux fois encore au même traitement, donne de l'alizarate de soude pur de purpurine, mais contenant encore de la monoxyanthraquinone. On purifie complétement le produit en le traitant jusqu'à épuisement par la baryte bouillante, et transformant en alizarine le sel de baryte obtenu.

Séparation de l'étain de l'antimoine et de l'arsenic; par M. C. Winckler (1). — A la suite de recherches sur les persels d'étain et d'antimoine, M. Winckler a été conduit à proposer comme rigoureuse la méthode suivante pour effectuer la séparation difficile de l'étain d'avec l'antimoine et l'arsenic.

On transforme en sels l'alliage à séparer et l'on ajoute à la

---

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XIV, p. 156.

liqueur assez d'acide tartrique pour qu'une addition d'eau ne la trouble pas. Dans le cas d'un mélange de sulfure à traiter, on dissout ces sulfures dans la potasse, on dirige un courant de chlore dans la solution additionnée de brome, de manière à peroxyder la liqueur, puis on neutralise par l'acide chlorhydrique et l'on ajoute de l'acide tartrique de manière à empêcher la précipitation par l'eau.

La solution obtenue dans les deux cas étant étendue d'eau (300 ou 400 fois le poids des métaux), on y ajoute du chlorure de calcium en telle proportion que la quantité de carbonate de chaux qu'il peut former soit environ 15 fois le poids de l'étain dissous. On neutralise ensuite par du carbonate de potasse et l'on précipite l'étain par du cyanure de potassium, enfin on ajoute un excès de carbonate de potasse pour précipiter la chaux à l'état de carbonate. En opérant ainsi à la température de l'ébullition, l'étain se précipite sans entraîner sensiblement d'arsenic ni d'antimoine; de plus l'acide stannique se trouvant emprisonné dans une grande quantité de carbonate de chaux peut être lavé avec facilité, même par décantation. La séparation est tout à fait exacte quand, reprenant le précipité lavé par un peu d'acide chlorhydrique, on recommence une seconde fois la précipitation. Le produit lavé étant calciné, l'acide stannique devient insoluble; traitant alors le mélange par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, la chaux se dissout, laissant comme résidu l'acide stannique qu'on peut laver, calciner et peser.

Sur l'action de l'acide chlorosulfurique sur les alcools; sur le véritable éther sulfurique; par MM. Orlowski (1). — En 1848, dirigeant les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre dans de l'éther refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant, M. Wetherill a obtenu un liquide oléagineux présentant la composition de l'éther sulfurique neutre de l'alcool ordinaire, du sulfate neutre d'éthyle. Ce corps a été généralement considéré comme étant en effet le sulfate neutre d'éthyle; toutefois M. Kékulé, remarquant le dédoublement en un assez grand nombre de produits divers que subit ce composé sous

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 332.

l'influence de l'eau, a émis l'hypothèse qu'il pourrait bien être l'éther de l'acide iséthionique. M. Orlowski vient d'obtenir un isomère du corps en question, isomère qui, d'après lui, serait le véritable sulfate neutre d'éthyle. Il le prépare dans les conditions suivantes :

On laisse tomber goutte à goutte de l'acide chloro-sulfurique, S^2O^6HCl, sur de l'alcool. La réaction est énergique. On distille au bain-marie le mélange obtenu; l'acide chlorhydrique formé se trouve éliminé. Le résidu, soluble dans l'eau, n'est autre chose que du sulfate d'éthyle : il présente la composition $S^2(C^4H^5)^2O^8$. Chauffé au-dessus de 100°, il se décompose. L'éther et la benzine ne le dissolvent pas. Sous l'influence de l'eau, il donne de l'alcool et de l'acide éthylsulfurique. L'alcool le dissout sans altération.

En opérant de même avec le phénol au lieu d'alcool, on obtient du sulfate neutre de phényle $S^2(C^{12}H^5)^2O^8$. C'est un liquide visqueux, facilement altérable, que l'eau décompose en donnant un acide phénylsulfurique dont l'auteur a étudié les sels de potasse et de baryte. L'acide phénylsulfurique ainsi obtenu présenterait une constitution analogue à celle de l'acide éthylsulfurique. Il diffère des isomères connus, des acides oxyphénylsulfureux ou phénol sulfureux.

Présence du bromoforme dans le brome du commerce; par M. S. Reymann (1). — Ayant titré de l'eau bromée préparée avec du brome commercial, et ayant obtenu des chiffres très-différents de ceux attendus, l'auteur a été conduit à examiner de près certains échantillons de brome du commerce. Soumis à la distillation, l'échantillon qui avait donné lieu à sa première observation ne contenait pas moins de 10 p. 100 de matières étrangères bouillant depuis 80 jusqu'à 165° et constituées surtout par du bromoforme. Cette observation présente un réel intérêt à cause des erreurs considérables que peut causer l'emploi d'un brome de ce genre dans des expériences de chimie organique.

On reconnaît rapidement la présence du bromoforme dans

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 792.

le brome aux caractères suivants. L'eau, agitée avec le brome impur, dissout une proportion de métalloïde beaucoup moindre qu'à l'ordinaire; l'eau bromée ainsi obtenue présente très-manifestement l'odeur du chloroforme. On peut d'ailleurs isoler le bromoforme en agitant le brome à essayer avec une solution d'iodure de potassium, et faisant disparaître l'iode précipité en ajoutant de l'hyposulfite de soude : le bromoforme est alors insoluble dans la liqueur, et, lorsqu'il n'existe dans le brome qu'en petite quantité, il communique très-nettement son odeur au mélange.

Sur la quercite; par M. F. W. Homann (1). — Dans le laboratoire de M. Wislicenus, M. Homann a étudié la quercite $C^{12}H^{12}O^{10}$. Cette matière sucrée est, d'après lui, non un homologue de la mannitane, ainsi que cela a été dit, mais un véritable alcool pentatomique. L'anhydride acétique chauffé en grand excès avec de la quercite ne forme avec elle qu'un éther pentacétique. Un mélange d'acides sulfurique et nitrique la transforme en éther pentanitrique. Les deux éthers précédents ont d'ailleurs l'apparence d'une résine. Le second détone énergiquement quand on le chauffe. En chauffant la quercite avec de l'acide acétique mélangé d'anhydride acétique, on obtient un éther diacétique incristallisable.

Sur l'acide chrysophanique; par MM. G. Liebermann et O. Fischer (2). — D'après MM. Græbe et Liebermann (voir ce volume, p. 399), l'acide chrysophanique qui existe dans la rhubarbe est un dérivé de l'anthracène ou du méthylanthracène; les auteurs ont cherché à décider cette question.

Distillé avec la poussière de zinc, l'acide chrysophanique fournit un carbure d'hydrogène qui, cristallisé plusieurs fois dans l'alcool, constitue des grandes lames incolores, fusibles à 199°, indentiques avec le méthylanthracène. L'acide chromique en solution acétique transforme le méthylanthracène ainsi produit en acide antraquinocarbonique. Toutefois, alors

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1089.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1102.

même qu'on emploie un grand excès de réactif, une portion du produit donne seulement de la méthylanthraquinone et de l'anthraquinone. Cette réaction est très-caractéristique.

Ces réactions ne permettent pas de mettre en doute les relations de l'acide chrysophanique avec le méthylanthracène. Dès lors, la composition de cet acide doit être $C^{30}H^{10}O^{8}$ et non $C^{28}H^{8}O^{8}$ comme on l'admettait. C'est la bioxyméthylanthraquinone. Cette formule nouvelle est d'ailleurs plus conforme que l'ancienne aux nombreuses analyses élémentaires de l'acide chrysophanique qui ont été faites.

Une réaction des sels de potasse; par M. F. Stolba (1). — Les fluoborates solubles, ceux de soude, d'ammoniaque et de fer, par exemple, lorsqu'ils sont en solutions concentrées, précipitent les sels de potasse; il se forme un précipité de fluoborate de potasse. Ce corps est nettement cristallin et se dépose facilement dans la liqueur. On peut le laver complétement avec de l'alcool faible. A 100° il se dissout dans 16 fois son poids d'eau, mais à la température ordinaire il ne se dissout que dans 228 fois son poids d'eau. Or, à la température ordinaire, les précipités que l'on produit le plus souvent pour caractériser les sels de potasse sont en général moins solubles que le fluoborate : le chloroplatinate de potasse est soluble dans 100 parties d'eau, le tartrate acide de potasse dans 240 et le fluosilicate de potasse dans 833; le chloroplatinate seul est donc plus soluble. Mais, d'autre part, le fluoborate est beaucoup moins soluble dans l'alcool et dans un certain nombre de solutions salines que dans l'eau.

Le fluoborate de potasse, introduit dans la flamme incolore d'un brûleur de Bunsen, lui communique des colorations très-caractéristiques : d'abord une couleur verte magnifique, puis après diverses teintes intermédiaires, le violet pur des sels de potasse. Au microscope, le précipité de fluoborate présente l'apparence de prismes orthorhombiques.

Il est important que les fluoborates employés pour cette réaction ne renferment pas de fluosilicates. Ces derniers, qui

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XIV, p. 339.

donnent avec les sels de soude un composé peu soluble, pourraient occasionner des erreurs. Les sels de baryte permettent de reconnaître cette impureté, le fluoborate de baryte étant soluble dans l'eau, tandis que le fluosilicate est insoluble.

Précipitation du cobalt et du nickel par le zinc métallique; par M. J. L. DAVIES (1). — Si l'on sursature par l'ammoniaque des solutions de cobalt et de nickel et si l'on y introduit de la tournure de zinc, le cobalt et le nickel sont précipités à l'état de métaux agglomérés et brillants; après un certain temps la liqueur en est complétement dépouillée.

Sur les dosages d'acide sulfurique par le sulfate de baryte; par M. Léo LIEBERMANN (2).—La filtration du sulfate de baryte précipité présente des difficultés spéciales bien connues des chimistes et exigeant des précautions qui augmentent beaucoup la durée des analyses. Il suffit d'ajouter à la liqueur dans laquelle on veut précipiter le sulfate de baryte une très-petite quantité d'amidon, ce qu'enlève la pointe d'un canif, de chauffer et d'agiter pendant quelques minutes pour que le sulfate de baryte que l'on produit ensuite soit à chaud, soit à froid, se dépose facilement et donne immédiatement des liqueurs claires quand on le filtre sans précautions spéciales. La liqueur ne doit pas être par trop acide. D'après l'auteur, 2 dixièmes de milligramme d'amidon suffisent à la rigueur pour rendre facile à traiter jusqu'à 1 gramme de sulfate de baryte.

E. JUNGFLEISCH.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XIV, p. 239.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XIV, p. 359.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

3161 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Cᵉ, rue Racine, 26.

Sur la constitution des phosphates; par MM. Berthelot et Louguinine.

Dans ce mémoire, nous allons examiner la formation d'un phosphate insoluble, le phosphate de baryte; nous ferons ensuite une étude alcalimétrique de l'acide phosphorique; enfin nous essayerons de définir les déplacements et partages réciproques d'une base alcaline entre l'acide phosphorique et les acides azotique, chlorhydrique, acétique.

I. — Acide phosphorique et baryte.

$PO^8H^3(1^{éq}=6^{lit})$	$+\frac{1}{2}BaO(1^{éq}=6^{lit})$	à 14°,5	+ 7,54	Liqueur un peu trouble.
»	+ BaO	»	+ 15,27	Liqueur trouble.
»	+ 2BaO	»	+ 28,05	Abondant précipité.
»	+ 3BaO	»	+ 38,94	»
»	+ 4BaO	»	+ 44,62	»

Ces essais ont été faits en ajoutant en une seule fois la liqueur acide et la liqueur alcaline. En présence de 1/2BaO et 1BaO, il se forme des sels acides et solubles, mais qui éprouvent de la part de l'eau une décomposition partielle, avec formation de sels plus basiques. On remarquera que le dégagement de chaleur se poursuit au delà du troisième équivalent de base additionnelle (lequel ne s'était pas combiné tout d'abord en totalité, comme on l'expliquera tout à l'heure). Ce dégagement a été trouvé moindre, en ajoutant la baryte par parties successives. Après avoir fait agir 3BaO sur PO^8H^3, on a ajouté

1BaO,	ce qui a dégagé seulement. . . .	+1,55
Un 2e BaO,	»	—0,03.

Dans ces conditions diverses, il se forme des phosphates barytiques dont la composition varie avec le temps, quant à l'état d'hydratation et quant au nombre d'équivalents de base, ainsi que nous allons le montrer.

II. — Limites de saturation entre l'acide phosphorique et les bases.

Baryte. — Versons goutte à goutte, mais assez rapidement,

l'eau de baryte titrée dans une solution étendue d'acide phosphorique ($1^{éq} = 17^{lit}$), préparée avec un poids connu d'acide cristallisé; le changement de teinte du tournesol ne se manifeste nettement que lorsqu'on a employé environ 2BaO, pour PO^8H^3, ce dernier acide étant d'ailleurs précipité en totalité ou à peu près. Si l'on opère en sens inverse, l'acide étant versé dans la liqueur alcaline, la limite (un peu plus difficile à saisir) répond à une valeur voisine, telle que $2_{éq}$,11BaO. Le phosphate bibarytique se forme donc tout d'abord, en présence d'un excès d'acide comme de base.

Cependant, par un contact prolongé avec la dissolution de la base, l'acide phosphorique en prend jusqu'à 3 équivalents et même au delà. Mêlons, en effet, deux solutions, renfermant l'une PO^8H^3, l'autre $3^{éq}$, 6 de BaO, et filtrons aussitôt; le titre de la liqueur filtrée varie à mesure qu'elle s'écoule. Il répondait au début à $2^{éq}$,67 de BaO fixés, à la fin à $2^{éq}$,98; en moyenne à $2^{éq}$,85 dans notre essai.

Enfin laissons les solutions acide et alcaline (celle-ci en grand excès) en contact, pendant vingt-quatre heures, dans un flacon fermé. Dans ces conditions, la baryte précipitée sous forme de phosphate était égale à $3^{éq}$,45 pour PO^8H^3, c'est-à-dire supérieure à 3 équivalents.

Strontiane et chaux. — Mêmes résultats avec la strontiane : l'eau de strontiane, versée goutte à goutte dans la solution précédente d'acide phosphorique, fait virer au bleu le tournesol vers $1^{éq}$,7 du SrO.

Avec l'eau de chaux, liqueur plus étendue, la teinte commence à changer vers $1^{éq}$,2 de CaO; mais elle n'est tout à fait bleue que vers $1^{éq}$,7 de CaO.

Par précipitation, après vingt-quatre heures, PO^8H^3 a fixé $3^{éq}$,52 SrO; avec CaO, $3^{éq}$,5 et même $3^{éq}$,7 ont été ainsi précipités.

Sans prétendre décider si cet excès de base, par rapport aux 3 équivalents réputés normaux, est combiné d'une manière aussi stable que le reste, il n'en est pas moins vrai que la formation des phosphates insolubles, au moyen de l'acide et de la base dissous, est progressive, la proportion de base fixée

variant depuis 1 1/2 et 2 équivalents, au début, jusqu'à 3 équivalents et même $3^{éq},5$.

Oxyde de plomb. — La réaction de l'oxyde de plomb anhydre et réduit en poudre fine sur l'acide phosphorique dissous donne lieu aussi à des anomalies. Même à l'étuve, à 150°, on ne réussit pas à chasser les 3 équivalents d'eau théoriques ; mais il se forme des sels hygrométriques, qui reprennent peu à peu à l'atmosphère une proportion d'eau considérable. C'est seulement au rouge sombre que la perte d'eau a été trouvée égale à 27,7 pour 100 parties d'acide cristallisé, avec formation d'un sel inaltérable.

Soude. — En versant goutte à goutte de la soude dans une solution étendue d'acide phosphorique jusqu'à ce que le tournesol vire au bleu, la limite de la saturation est difficile à saisir et semble varier, d'ailleurs, un peu avec la dilution. Cependant, pour PO^8H^3, elle nous a paru voisine de 1 1/2NaO, à peu près comme la strontiane et la chaux. Le changement progressif de la teinte du tournesol, dans cet essai, est, comme nous avons eu occasion de le dire, une preuve des équilibres qui s'établissent entre les phosphates sodiques, plus ou moins décomposés par l'eau, et les sels alcalins colorés formés par les acides du tournesol.

Nous avons trouvé des limites voisines en opérant inversement, c'est-à-dire en saturant le phosphate de soude ordinaire (bibasique), dont on sait la réaction alcaline, par l'acide chlorhydrique PO^8Na^2H exigeant $0^{éq},76$ HCl. L'acide phosphorique, employé à saturer le même sel, a indiqué le rapport total PO^8H^3 : $1^{éq},22$ NaO pour la neutralité.

Le second équivalent de soude, dans le phosphate ordinaire, n'est donc pas saturé au même titre que le premier, contrairement aux sels bibasiques proprement dits (sulfate, oxalate, tartrate, etc.).

Ammoniaque. — Mêmes résultats. Quoique les changements de teinte du tournesol soient plus malaisés à saisir, cependant la limite a semblé placée entre $1^{éq},23$ et $1^{éq},45$ AzH^3.

III. — Action des acides sur les phosphates alcalins.

Nous avons cherché le contrôle de ces résultats dans des

mesures thermiques relatives à l'action des acides chlorhydrique, azotique, acétique, tous monobasiques (afin d'éviter la complication des sels acides, tels que les bisulfates), sur les trois séries de phosphates de soude :

1° *Phosphate tribasique*, PO^8Na^3 (1éq ou 164gr = 6lit) mêlé :

+ ½ HCl (1éq = 2lit)	à 13° :	+ 3,24	+ 3AzO⁶H	à 15°	+ 6,64
+ HCl	»	+ 6,15	+ 6AzO⁶H	»	+ 6,23
+ 1 ½HCl	»	+ 7,05	+ ½C⁴H⁴O⁴	à 14°,5	+ 3,09
+ 3HCl	»	+ 7,04	+ C⁴H⁴O⁴	»	+ 5,50
+ 6HCl	»	+ 6,60	+ 1½C⁴H⁴O⁴	»	+ 6,12
+ ½ AzO⁶H	à 15° :	+ 3,34	+ 3C⁴H⁴O⁴	»	+ 6,66
+ AzO⁶H	»	+ 6,03	+ 6C⁴H⁴O⁴	»	+ 6,68
+ 1½AzO⁶H	»	+ 6,82			

Si l'on observe que le troisième NaO, combiné à l'acide phosphorique, a dégagé + 7,3, on reconnaîtra que ce troisième équivalent est entièrement séparable par les acides chlorhydrique, azotique et même acétique ; il est même à peu près séparé dès le premier équivalent de ces acides, cette séparation dégageant : d'après le calcul, 13,8 — 7,3 = 6,5 avec les deux premiers acides, et 13,3 — 7,3 = 6,0 avec l'acide acétique. Un demi-équivalent de l'acide étranger en prend sensiblement la moitié. Quant à l'influence d'un excès d'acide, elle s'exerce au delà du troisième équivalent de soude, comme il va être dit.

Ces observations sont conformes à l'action bien connue de l'acide carbonique sur le phosphate de soude tribasique qui en est décomposé. Elles concordent également avec nos essais sur la réaction décomposante que l'eau exerce à l'égard du phosphate tribasique.

2° *Phosphate bibasique :* PO^8Na^2H (1éq = 4lit) :

+ ½HCl (1éq = 2lit)	à 22°	+ 0,58	+ 2AzO⁶H	à 14°	+ 0,47
+ 1HCl	»	+ 1,19	+ 4AzO⁶H	»	+ 0,16
+ 2HCl	à 22°	+ 0,02	+ ½C⁴H⁴O⁴	à 15°	+ 0,45
	à 16°	+ 0,58	+ 1C⁴H⁴O⁴	»	+ 0,87
+ 4HCl	à 22°	+ 0,37	+ 2C⁴H⁴O⁴	»	+ 0,95
+ ½AzO⁶H	à 14°	+ 0,77	+ 4C⁴H⁴O⁴	»	+ 0,91
+ 1AzO⁶H	»	+ 1,52			

Les deux premiers nombres, relatifs aux acides chlorhydrique, azotique et même acétique, indiquent un déplacement

du deuxième équivalent de soude, proportionnel au poids de ces acides et presque total avec un équivalent. Mais, au delà, les trois acides étrangers se comportent différemment. Avec l'acide acétique, il ne paraît pas y avoir de réaction ultérieure sensible. Avec les acides chlorhydrique et azotique, au contraire, la réaction se poursuit. Les nombres semblent indiquer un partage fort avancé avec 2HCl et $2AzO^6H$, et voisin d'un déplacement complet avec 4 équivalents de ces mêmes acides. Observons d'ailleurs que la formation des phosphates acides joue certainement un rôle dans tous ces effets.

En tous cas, le second équivalent de soude du phosphate bibasique se montre aisément déplaçable par les acides : résultat qui concorde avec les essais alcalimétriques, comme avec les expériences classiques de M. Fernet sur l'absorption de l'acide carbonique par le phosphate de soude ordinaire. Il confirme aussi le travail développé de M. Setschenow sur l'absorption de l'acide carbonique par les solutions salines (*Mémoires de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg*, VII[e] série, t. XXII, n° 6, 1875), travail remarquable, que l'auteur m'a fait l'honneur de m'adresser ces jours-ci, et dont les conclusions relatives à l'état des sels dissous concordent avec celles auxquelles j'étais parvenu moi-même par une voie toute différente. En effet, l'accroissement dans la proportion d'acide carbonique absorbé est corrélatif avec la présence de l'alcali libre dans les liqueurs : il n'en mesure cependant pas exactement la quantité, à mon avis, parce que l'acide carbonique intervient comme un nouveau composant pour modifier les conditions de l'équilibre primitif entre l'eau et le sel dissous.

3° *Phosphates monosodique et hémisodique :*

$\{[PO^8H^3 + NaO]$ $(1^{éq} = 8^{lit})$	$+ HCl$ $(1^{éq} = 2^{lit})$ à 17°.....	$-0{,}97$
» »	$+ C^4H^4O^4$ » »	$-0{,}025$
$\{[PO^8H^3 + \frac{1}{2}NaO]$ $(1^{éq} = 7^{lit})$	$+ \frac{1}{2}HCL$ $1^{éq} = 2^{lit})$ »	$-0{,}36$
» »	$+ \frac{1}{2}C^4H^4O^4$ » »	$+0{,}004$

D'après ces nombres, le premier NaO est déplacé à peu près complétement par HCl, c'est-à-dire que l'acide phosphorique n'entre en équilibre que pour une proportion faible avec l'acide chlorhydrique, cette proportion correspondant, sans

doute, à celle des phosphates acides qui peuvent subsister en présence de l'eau employée.

L'acide acétique, au contraire, ne déplace pas sensiblement le premier équivalent de soude uni à l'acide phosphorique.

Réciproquement l'acide phosphorique dissous n'a pas d'action notable sur le chlorure de sodium

$PO^8H^3(1^{éq} = 6^{lit}) + NaCl\,(1^{éq} = 2^{lit})$ à 13°. . . . . . $+ 0,12$
» » $+ 2NaCl$ » . . . . . . $+ 0,14$

tandis qu'il déplace à peu près complétement un équivalent de soude dans l'acétate de soude,

$PO^8H^3(1^{éq} = 6^{lit}) + C^4H^3NaO^4(1^{éq} = 2^{lit}$ à 13°. . . . . . $+ 1,46$
» $+ 2C^4H^3NaO^4$ » . . . . . . $+ 0,81$
» $+ 3C^4H^3NaO^4$ » . . . . . . $+ 0,12$

La réaction à équivalents égaux indique un déplacement à peu près total $(14,7 - 13,3 = 1,4)$. Cependant pour $2NaO$ il doit y avoir quelque partage, attesté par la réaction d'un excès d'acétate de soude : avec $3NaO$ la chaleur dégagée se rapproche de zéro, comme il doit arriver s'il se forme à la fois du phosphate bisodique (dégageant $13,1 \times 2$) et de l'acétate de soude (dégageant 13,3), mêlés avec un peu de phosphate monosodique (dégageant 14,7) et d'acétate acide.

Tels sont les résultats que nous avons observés. Ils montrent que l'acide phosphorique n'est pas un acide tribasique, nous disons au même titre que l'acide citrique, le troisième équivalent d'une base soluble étant séparé de l'acide phosphorique par les actions les plus faibles, et même par la dilution. Avec l'ammoniaque, il arrive que ce troisième équivalent basique ne se combine pas à l'acide phosphorique ; ou, s'il est combiné dans les premiers moments, le troisième équivalent ne demeure pas uni définitivement à l'acide, mais il se sépare peu à peu de lui-même et complétement.

L'acide phosphorique n'est pas non plus un acide bibasique, au même titre que les acides sulfurique, oxalique ou tartrique. En effet, le deuxième équivalent de base n'est pas neutralisé par l'acide phosphorique, comme le montrent les essais alcalimétriques, et il est séparable entièrement par les

acides chlorhydrique et azotique, tout en donnant des signes de partage avec l'acide acétique. Bref, les 3 équivalents de base unis dans les phosphates réputés normaux sont combinés à des titres différents et inégaux.

Ajoutons enfin que l'aptitude à former des combinaisons basiques paraît même s'étendre au delà de 3 équivalents, d'après nos observations sur les terres alcalines.

S'il fallait définir l'acide phosphorique par ces caractères précis, qui appartiennent à la fonction acide en chimie organique, il conviendrait de le regarder comme un acide monobasique, à fonction mixte. Ce caractère d'acide monobasique, que nos expériences conduisent à attribuer à l'acide phosphorique, est conforme aux analogies entre le phosphore et l'azote, l'acide azotique étant nettement monobasique,

$$AzO^6M \ldots PO^6M + 2MO \text{ et même } PO^6M + 2MO + nMO;$$

et ces analogies s'étendent jusqu'au chlore et à l'iode, dont la série oxydée est parallèle à celle de l'azote : ClO^6M et IO^6M. De même l'acide perchlorique fournit des sels monobasiques, ClO^8M ; tandis que son analogue, l'acide périodique, prend 1 et jusqu'à 4 équivalents de base additionnelle,

$$IO^8M;\quad IO^8M + MO;\quad IO^8M + 4MO;$$

ce sont là des équivalents successifs et ajoutés conformément aux anciennes idées sur la constitution des sels. On peut, nous le répétons, se rendre compte de ces diversités en invoquant la théorie des fonctions mixtes, révélées par les études de chimie organique ; gardons-nous toutefois de serrer plus qu'il ne convient ces rapprochements entre les acides organiques, auxquels le carbone imprime un caractère spécial, et les acides minéraux, qui offrent quelque chose de propre, à cause des éléments différents : phosphore, azote, chlore, concourant à les former.

Sur la théorie de l'affinage du verre; par M. E. Fremy.

La partie difficile de la fabrication du verre est celle qui porte le nom d'*affinage :* elle a pour but, comme on le sait, de

rendre le verre homogène et d'en expulser, autant que pos-sible, les bulles de gaz qui se produisent en abondance au mo-ment de la formation du verre; ces bulles persistent dans la masse vitreuse, lors même que les réactions chimiques parais-sent accomplies.

La nature de ces gaz, qui donnent au verre à glace un défaut connu sous le nom de *point*, n'a pas été jusqu'à présent déter-minée avec exactitude ; on ignore même quelles sont les actions mutuelles qui produisent, à la fin de l'opération, ce dégage-ment de gaz qui altère d'une manière si fâcheuse la qualité d verre. Il résulte d'observations que je poursuis depuis lon temps sur la production du verre, que le *point* est dû à l'act des corps réducteurs sur le sulfate de soude qui se trouv excès dans le verre.

L'action de la silice sur un mélange de sulfate de soud charbon peut être représentée par les formules suivante

$$SiO^3 + SO^3,NaO + C = SiO^3,NaO + CO + SO^2,$$
$$SiO^3 + SO^3,NaO + C^3 = SiO^3,NaO + 3CO + S;$$

mais on peut expliquer d'une autre façon le phénomène de vitrification et admettre qu'une partie de la soude du ver provient de la réaction du sulfate de soude sur le sulfure d sodium en présence de la silice.

Aussi, depuis plusieurs années, dans mon cours de l'École polytechnique, j'ajoute les formules suivantes à celles qui re-présentent la formation du verre :

$$SO^3,NaO + C^4 = 4CO + SNa,$$
$$SNa + SO^3,NaO + SiO^3 = SiO^3,2NaO + SO^2 + S.$$

Je me suis assuré de la réalité de cette dernière action en opérant synthétiquement et en produisant du silicate de soude par la calcination d'un mélange de sulfure de sodium, de sul-fate de soude et de silice; j'ai même reconnu, en recueillant les produits volatils, que, dans ce cas, le soufre et l'acide sul-fureux se dégagent suivant les proportions exprimées par la formule.

Cette action d'un sulfure sur le sulfate de soude, en pré-

ce de la silice, n'est pas particulière aux sulfures alcalins; s'étend à d'autres sulfures et surtout aux sulfures alcalino-reux. J'ai pu, en effet, fabriquer très-facilement du verre fondant, dans un creuset, un mélange de sulfate de soude, silice et de marc de soude : on sait que ce dernier corps formé principalement par du sulfure de calcium. La réaction suivante s'est produite :

$$SCa + SO^3, NaO + SiO^3 = SiO^3, NaO, CaO + SO^2 + S.$$

Il est à remarquer que la silicate de soude SiO^3, 2NaO et le sulfure de sodium SNa, étant des fondants très-énergiques, peuvent faciliter beaucoup la vitrification.

Dans la fabrication du verre, si un réducteur solide ou gazeux fait passer, à l'état de sulfure, le sulfate qui se trouve en excès dans le verre, la masse de verre *recommence à travailler*, comme le disent les ouvriers : j'explique ce phénomène en disant que le sulfure réagit sur le sulfate et produit des gaz qui restent dans le verre si la coulée se fait à ce moment : c'est ainsi que le verre présente du point.

Pour arriver à un affinage satisfaisant, il faut donc, quand la vitrification est opérée, éviter, autant que possible, l'action des réducteurs sur le sulfate de soude que retient le verre, ou mieux encore détruire cet excès de sulfate de soude sans engendrer de nouveaux gaz dans la matière vitreuse. Telle est, selon moi, la théorie véritable de l'affinage du verre.

Ainsi l'excès de sulfate de soude est utile au verre pendant *sa fonte;* il n'est blanc et fusible qu'à cette condition : des traces de sulfure de sodium le colorent en jaune : par conséquent la présence du sulfate de soude dans le verre est une garantie de l'absence du sulfure de sodium, puisque ces deux corps se détruisent mutuellement; mais le sulfate de soude doit disparaître à la fin de l'opération.

Le talent du verrier consiste donc à se servir habilement de l'excès de sulfate de sonde pour opérer la vitrification de la silice et à le détruire ensuite au moment de l'affinage, en évitant sa transformation en sulfure, parce qu'alors les gaz se produiraient de nouveau et l'affinage resterait incomplet.

On sait que, dans la fabrication du verre, l'excès de sulfate

de soude est détruit par différents moyens, mais surtout par l'emploi des bûchettes.

Au moment où le sulfate de soude est soumis ainsi à l'action d'une matière organique, la formation du sulfure est indiquée par la coloration jaune que prend le verre, mais qui disparaît ensuite par l'action de l'oxygène : le dégagement du soufre est rendu manifeste par la couleur des gaz.

Il est curieux de constater ici une certaine analogie entre l'affinage du verre et celui du cuivre rouge. Dans le premier cas, l'excès de sulfate de soude, qui est l'agent de vitrification, est détruit par des bûchettes.

Dans l'affinage du cuivre, c'est l'oxygène qui est l'agent de purification du métal : l'excès de ce gaz donne naissance à du protoxyde de cuivre qui, en se dissolvant dans le métal, le rend cassant. On termine alors l'affinage du cuivre comme celui du verre, en faisant usage du bois, qui décompose l'oxyde de cuivre et restitue au métal toutes les propriétés utiles que l'oxygène lui avait fait perdre.

Recherches sur les sulfines; par M. A. Cahours (1).

En poursuivant mes recherches sur l'action réciproque du sulfure de méthyle et des bromures ou iodures de radicaux autres que des radicaux hydrocarbonés, j'ai vu se produire d'une manière constante le bromure et l'iodure de la sulfine méthylique qui prend évidemment naissance en vertu de sa stabilité relativement considérable dans les conditions de l'expérience, en même temps que, par un phénomène de double décomposition, il se forme des produits complémentaires, ainsi que je vais le faire voir.

Bromure d'acétyle et sulfure de méthyle. — Un mélange de sulfure de méthyle et de bromure d'acétyle à poids égaux étant introduit dans un tube qu'on scelle à la lampe, on ne voit rien se manifester à froid. Porte-t-on la température à 100°, il se sépare bientôt une huile brune, pesante, dont la proportion

(1) Voir ce recueil, t. XXII, p. 81.

augmente progressivement jusqu'à une certaine limite et qui, par le refroidissement, se prend en une masse de prismes entre-croisés. Lorsque la proportion de cette huile ne paraît plus augmenter, on retire les tubes du bain-marie et on les abandonne à la température ordinaire. Au bout de quelques heures, cette huile s'étant en grande partie solidifiée, on brise la pointe des tubes, on fait écouler le liquide qui la surnage et qui est assez mobile; on fait tomber les cristaux sur du papier buvard pour les débarrasser de l'huile adhérente, on achève leur purification en les faisant dissoudre dans l'eau, puis en soumettant le liquide à l'évaporation. Ce produit n'est autre que le bromure de triméthylsulfine.

Traité successivement par l'oxyde d'argent, l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine, ce produit fournit un beau sel cristallisé en petits octaèdres, qui présente tous les caractères du chloroplatinate de triméthylsulfine dont il présente exactement la composition.

Deux dosages de platine m'ont en effet donné 34,7 et 34,9 Le calcul fournit le nombre 34,8.

De l'eau ajoutée au liquide qui surnage l'huile détermine la séparation d'une substance huileuse de moindre densité dont la couleur est d'un jaune pâle. Soumise à la distillation, cette huile commence à bouillir à 60°, tandis que les dernières portions passent au-dessus de 100°. J'ai recueilli une certaine quantité d'un produit bouillant entre 62 et 68°, qui présente une grande ressemblance avec l'éther thiacétique. Ce dernier ne serait autre que l'éther *thiacéto-méthylique*, dont la formation est accompagnée de celle d'autres substances et entre autres d'une huile plus pesante que l'eau, bouillant vers 100°, que je n'ai pu recueillir en quantités suffisantes pour la purifier.

En mettant de côté ces produits accessoires, on peut représenter la réaction par l'équation

$$\underbrace{2\,[S^2(C^2H^3)^2]}_{\text{Sulfure de méthyle.}} + \underbrace{C^4H^3O^2,Br}_{\text{Bromure d'acétyle.}} = \underbrace{S^2(C^2H^3)^3Br}_{\text{Bromure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{C^4H^3(C^2H^3)S^2O^2}_{\text{Thiacétate de méthyle.}}$$

L'*iodure d'acétyle* se comporte avec le sulfure de méthyle de la même manière que le bromure, avec cette différence que

l'action est plus vive et plus rapide. Il se forme dans ce cas de l'iodure de triméthylsulfine.

Bromure de cyanogène et sulfure de méthyle.— Lorsqu'on fait tomber des cristaux de bromure de cyanogène bien secs dans du sulfure de méthyle, une vive réaction ne tarde pas à se manifester et le liquide prend une coloration jaune rougeâtre. L'action est tellement tumultueuse que, si l'on n'avait pas soin de refroidir le tube qui contient le mélange, une portion notable serait projetée au dehors.

Si, pour 12 parties en poids de sulfure de méthyle, on emploie 10 parties de bromure de cyanogène et qu'on maintienne pendant une ou deux heures à 100° le mélange disposé dans des tubes scellés, alors que l'action précédente s'est apaisée, celui-ci se prend en une masse solide et cristallisée. Cette dernière, reprise par l'eau, cède à ce liquide une substance qui se sépare sous forme de beaux prismes par l'évaporation. Ce produit, ainsi qu'il résulte d'un examen attentif, n'est autre que le bromure de triméthylsulfine. Je l'ai transformé ultérieurement en un chloroplatinate qui présente de la manière la plus complète les propriétés du chloroplatinate de triméthylsulfine.

De l'eau ajoutée à la masse contenue dans les tubes, en même temps qu'elle dissout le bromure, sépare une huile à odeur repoussante ainsi qu'une petite quantité d'une substance solide de couleur brune et d'aspect cristallin. La matiére huileuse lavée à l'eau, puis séchée sur du chlorure de calcium, fut soumise à la rectification. La plus grande partie de ce liquide passa à la distillation entre 128 et 136°. Par une nouvelle rectification, j'obtins finalement un liquide bouillant entre 130 et 133°, présentant la composition et les propriétés du sulfocyanate de méthyle. La réaction qui se produit entre le bromure de cyanogène et le sulfure de méthyle peut, dès lors, facilement s'établir au moyen de l'équation

$$\underbrace{2\,[S^2(C^2H^3)^2]}_{\text{Sulfure de méthyle.}} + \underbrace{C^2AzBr}_{\text{Bromure de cyanogène.}} = \underbrace{S^2(C^2H^3)^3Br}_{\text{Bromure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{C^2(C^2H^3)AzS^2}_{\text{Sulfocyanate de méthyle.}}$$

Action de l'iodure de méthyle sur le sulfocyanate de méthyle.— Partant de l'expérience précédente, je me suis proposé de pro-

duire la réaction inverse, c'est-à-dire de faire agir le bromure ou l'iodure de méthyle sur le sulfocyanate de méthyle: je vais rapporter les résultats que m'a fournis cette étude.

Lorsqu'on abandonne à lui-même, dans un flacon bien bouché, à la température ordinaire un mélange de 1 partie de sulfocyanate de méthyle et de 4 parties d'iodure de méthyle, le mélange brunit rapidement, et l'on constate, au bout d'un à deux jours, la formation d'un dépôt cristallin qui, repris par une petite quantité d'eau bouillante, s'y dissout et se dépose par une évaporation lente sous la forme de très-beaux prismes. Chauffé pendant quelques jours à 100°, dans des tubes scellés, le mélange précédent fournit une proportion de cristaux beaucoup plus considérable; le liquide prend, en outre, une coloration brune plus intense par suite de la séparation d'une assez forte proportion d'iode.

Lorsque la proportion de cristaux ne paraît plus augmenter, on laisse refroidir le tube, on en brise la pointe, et l'on en fait tomber le contenu sur des filtres qui retiennent les cristaux et les séparent du liquide noirâtre qui les baigne, lequel est soumis ultérieurement à une distillation fractionnée.

Les premières portions passent à 40°: c'est de l'iodure de méthyle inaltéré; la température s'élève ensuite assez rapidement jusque vers 130°, où se présente un second point d'arrêt. Le liquide qui distille alors renferme une forte proportion de sulfocyanate. A partir de ce moment jusqu'au-dessus de 200°, on n'observe aucun point fixe dans la température d'ébullition du liquide; il se dégage en outre, pendant toute la durée de la distillation, d'abondantes vapeurs d'iode. Si l'on traite par une solution de potasse la portion qui distille entre 50 et 140°, pour la décolorer, qu'on la lave, qu'on la sèche et qu'on la rectifie, on obtient, au début, de l'iodure de méthyle et, vers la fin, du sulfocyanate, sans que dans l'intervalle, à aucune époque, on puisse saisir un point d'ébullition fixe.

La partie qui distille de 140 à 210° environ, débarrassée comme précédemment de l'iode libre qu'elle renferme, laisse un liquide brun qu'il est impossible de décolorer complétement. Soumise à la rectification comme la précédente, elle ne présente aucun point d'arrêt; vers la fin de la distillation on voit réap-

paraître des vapeurs d'iode. Il m'a donc été impossible de pouvoir isoler le produit complémentaire qui prend naissance en même temps que l'iodure de triméthylsulfine, que sa grande stabilité permet de séparer facilement. Ce dernier produit se forme dans cette réaction en proportions assez considérables.

La formation de l'iodure de triméthylsulfine, qui paraît assez bizarre dans ces circonstances, pourrait s'expliquer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^2(C^2H^3)AzS^2}_{\text{Sulfocyanate de méthyle.}} + \underbrace{2(C^2H^3)I}_{\text{Iodure de méthyle.}} = \underbrace{S^2(C^2H^3)^3I}_{\text{Iodure de triméthylsulfine.}} + \underbrace{C^2AzI}_{\text{Iodure de cyanogène.}}$$

Je n'ai pu néanmoins constater la présence de la moindre proportion d'iodure de cyanogène.

En faisant réagir 400 grammes d'iodure de méthyle sur 100 grammes de sulfocyanate de méthyle, je me suis procuré environ 125 grammes d'iodure de triméthylsulfine parfaitement cristallisé, c'est-à-dire à peine la moitié de la quantité théorique. J'ai tranformé une partie de cet iodure en chlorure, puis en chloroplatinate, qui m'a présenté de la manière la plus complète la composition et les propriétés du chloroplatinate de triméthylsulfine.

L'*iodure d'éthyle* se comporte vis-à-vis du sulfure d'éthyle de la même manière que l'iodure méthylique à l'égard du sulfure correspondant; l'action est seulement encore plus lente, ainsi qu'on pouvait le prévoir; comme précédemment, il se forme l'iodure d'une sulfine, la triéthylsulfine.

Il résulte donc nettement des faits exposés dans cette note et dans la précédente que le sulfure de méthyle et ses homologues, dans leur contact avec des bromures ou iodures de radicaux autres que les radicaux alcooliques, engendrent, au moyen de doubles décompositions, des bromures ou iodures de sulfines, composés stables, dont la formation est accompagnée de celle d'un produit complémentaire dont la nature peut être facilement prévue.

Le soufre, élément tantôt tétratomique, est susceptible de donner naissance à des composés de la forme S^2X^4; tantôt élément hexatomique, il engendre des composés de la forme S^2X^6.

Sur le Jaborandi (Pilocarpus pinnatus);
par M. Ernest Hardy.

Le *Pilocarpus pinnatus*, dès son introduction en Europe par M. le Dr Coutinho, attira l'attention des observateurs. Ses propriétés physiologiques firent pressentir un puissant agent thérapeutique, et suscitèrent de nombreux travaux. La plante fut déterminée et complétement décrite; son action sur les glandes, sur le cœur, sur la pupille, ses effets antagonistes avec l'atropine devinrent successivement l'objet de remarquables expériences, qui toutes eurent lieu avec l'infusion ou l'extrait des feuilles et des tiges de la plante. Chez l'homme en particulier, l'observation ne tarda pas à montrer qu'une infusion de 3 à 4 grammes est la dose la plus convenable pour amener une sueur abondante et une salivation considérable. Cette modification de la sécrétion des glandes s'accompagne d'un changement de l'excrétion urinaire. Dans le service de M. le professeur Béhier, MM. Hardy et Ball reconnurent qu'une infusion de Jaborandi diminue chez l'homme l'excrétion de l'urine, et abaisse en même temps le chiffre de l'urée éliminée en vingt-quatre heures; la sueur, au contraire, devient beaucoup plus riche en urée. Toutefois, en additionnant l'urée excrétée par l'urine et celle qui se trouve dans la sueur, on arrive toujours à un chiffre inférieur à celui de l'urée excrétée la veille par l'urine seulement.

Le principe auquel le *Pilocarpus pinnatus* doit son actino particulière restait inconnu. Une étude attentive a permis de reconnaître dans les feuilles la présence d'un alcaloïde, la pilocarpine, d'une essence et de sels divers sans action physiologique.

La pilocarpine est la partie active de la plante; on l'obtient en faisant d'abord un extrait aqueux, puis un extrait alcoolique des feuilles et des tiges; on reprend par l'eau, on précipite par l'acétate de plomb ammoniacal, on filtre, on enlève l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, et l'on

recueille ainsi de l'acétate de pilocarpine incristallisable. On ajoute à la solution du bichlorure de mercure qui précipite un sel double de mercure et de pilocarpine; en décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré, on obtient une solution de chlorhydrate de pilocarpine. Pour mettre la base en liberté, on décompose le sel par l'ammoniaque en présence d'un excès de chloroforme; le chloroforme séparé, et abandonné à l'évaporation, laisse la pilocarpine libre.

Une manière plus simple pour extraire cette base consiste à faire une infusion des feuilles de la plante, réduire en consistance sirupeuse, mélanger avec un excès de magnésie évaporer à sec, reprendre le mélange par le chloroforme, évaporer le chloroforme, reprendre par l'eau; en plaçant la solution dans le vide, l'eau se dégage, et la base reste à l'état de liberté.

La pilocarpine forme une masse visqueuse, soluble dans l'eau et dans l'alcool; elle donne des sels cristallisables avec l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, l'acide sulfurique. Le chlorhydrate de pilocapine se présente en longues aiguilles, s'irradiant autour d'un centre commun; il produit avec le bichlorure de platine un précipité jaune de chlorure double de pilocarpine et de platine.

Depuis la publication de ces procédés d'extraction, MM. Duquesnel et Gerrard ont proposé d'autres méthodes; ils ont obtenu de même un alcaloïde demi-visqueux et des sels cristallisés.

De nombreuses expériences physiologiques faites avec le concours de M. Bochefontaine dans le laboratoire de M. Vulpian, ont montré que la pilocarpine a sur le cœur et sur les glandes une action physiologique semblable à celle de l'infusion de Jaborandi, et qu'elle possède aussi le même effet antagoniste avec les sels d'atropine.

L'injection d'une solution de pilocarpine dans la patte d'une grenouille dont le cœur a été mis à nu, arrête les mouvements du cœur; et quand ceux-ci sont complétement abolis, il suffit d'introduire quelques gouttes d'une solution de sulfate d'atropine dans la patte saine pour les faire reparaître de nouveau. Injectée dans les veines d'un chien auquel on a introduit une

sonde dans le canal de Warthon, la pilocarpine amène en trente-cinq secondes un flot de salive qui s'échappe par la canule pendant plusieurs heures; l'injection d'un sel d'atropine sous la peau de l'animal arrête en peu d'instants cette sécrétion morbide.

Les feuilles du *Pilocarpus pinnatus*, distillées avec de l'eau, fournissent une essence que l'on recueille facilement à l'aide d'un récipient florentin, 10 kilogrammes de feuilles donnent 52 grammes d'essence brute. Cette essence est incolore, transparente, d'une odeur assez agréable, d'une composition complexe. Lorsqu'on la soumet à la distillation fractionnée, elle fournit d'abord un produit bouillant de 176 à 182°. Le point d'ébullition non absolument fixe, malgré plusieurs rectifications successives, paraît s'arrêter cependant d'une manière à peu près constante vers 178°. Le thermomètre s'élève ensuite rapidement, et l'on recueille un autre liquide incolore, dont le point d'ébullition est environ à 250°. La colonne mercurielle continue à s'élever; il distille un liquide moins mobile que le précédent, d'une teinte légèrement verdâtre qui, après quelques jours, se prend presque entièrement en une masse solide et transparente. Ces deux derniers produits n'ont pas été examinés ultérieurement.

L'essence bouillant à 178°, le *pilocarpène*, est un liquide incolore, transparent, plus léger que l'eau; sa densité prise avec le dilatomètre de M. Regnault est de 0,852 à 18°.

Elle a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C.	88,8	88,2
H.	12,3	11,76

La densité de vapeur n'a pu être prise par la méthode de M. Dumas. Le carbure d'hydrogène se polymérise sous l'influence de la chaleur, et ne peut être complétement chassé du ballon où se fait l'expérience. Elle a été déterminée avec le concours de M. Henninger par le procédé de M. Hoffmann, et a fourni les résultats suivants :

Trouvé.	Calculé.
4,5	4,7

azotique fumant suivant le procédé proposé par M. Berthelot. Il se dégagea d'abord des vapeurs rutilantes, on chauffa légèrement et, après le réfroidissement, on ne vit apparaître aucun anneau sur le col de la cornue. Il n'y avait pas davantage de matière cristallisée dans la cornue à la surface du liquide. Cette réaction prouve que les bichlorhydrates ne renfermaient aucune trace de camphre.

En résumé, par son point d'ébullition et quelques-uns de ses caractères, l'essence de *Pilocarpus pinnatus* semble se rapprocher des isotérébenthènes; elle présente surtout par l'ensemble de ses propriétés une grande analogie avec l'essence de citron.

Les matériaux qui ont été nécessaires pour ces recherches sont dus à l'obligeance de MM. Rigault et Dusart.

Ce travail a été fait à l'École de médecine, dans le laboratoire de M. Jules Regnauld.

Expériences relatives à l'alcool que l'on peut retirer de la figue de Barbarie; par M. Balland, pharmacien-major.

I. — Le 19 août dernier, je soumettais à l'action d'une petite presse 370 figues de Barbarie pesant 33 kilogrammes et j'en retirais 11 kilogrammes de suc que j'abandonnais à la fermentation dans plusieurs grandes bouteilles. Ce suc, à sa sortie de la presse, possédait une saveur fade, sucrée, une odeur pénétrante, peu agréable; sa couleur était d'un rouge brun.

Il marquait à l'aréomètre Baumé 6° et au densimètre 104,4. Son acidité, rapportée à 1,000 centimètres cubes, était représentée par 2gr,8 d'acide sulfurique monohydraté : elle fut déterminée volumétriquement à l'aide d'une solution très-étendue de soude titrée avec le plus grand soin.

Le sucre, avant l'action des acides, se trouvait dans la proportion de 128 grammes par litre; l'action des acides n'a modifié en rien ce résultat. J'ai suivi pour ces dosages les procédés employés par M. Buignet dans ses recherches sur la matière sucrée des fruits (Thèse pour le doctorat ès sciences 1860).

Les jours suivants, je répétais les mêmes expériences et

j'enregistrais les données qui sont rapportées dans ce tableau.

Dates des expériences.	Température du liquide.	Densimètre.	Acidité p. 1000cc.	Sucre p. 1000cc.	Alcool p. 100 à - - 15° (1).	OBSERVATIONS.
19 août	26°	104,4	2,8	125	»	(1) Dosé à l'aide de l'appareil Salleron
20 —	26°	104,2	2,8	125	»	Le liquide s'est éclairci.
21 —	25°	104,1	»	»	0	La fermentation est hésitante.
22 —	25°	103,9	»	»	»	— — très-nette.
23 —	25°	102,3	7,8	55	»	— — très-active.
24 —	25°	100,6	7,8	4	4,1	— — mourante.
25 —	25°	100,4	»	0	4,2	— — nulle.
28 —	25°	100,3	9,8	»	4,2	

Pendant toute la durée de la fermentation, la température ambiante avait été de 25°. Dans une bouteille exposée au soleil le 22 (température de 45° à 54°), la fermentation s'arrêta pour ne recommencer que le 23. A la suite d'une nouvelle exposition de quelques heures dans la journée du 24, la fermentation fut de nouveau paralysée (densité du liquide 103). Elle ne reprit que le 26 et se poursuivit très-activement jusqu'au 28 (D = 100,2).

Le 30, le liquide fermenté fut soumis à une première distillation au bain-marie. L'alcool ainsi obtenu, rectifié par une seconde distillation, marque 85°; il est incolore, doué d'une grande mobilité; son odeur rappelle vaguement le kirsch, il possède une saveur particulière de fruit très-agréable, avec un très-léger goût d'empyreume : ce goût a paru s'affaiblir avec le temps.

II. — Le 2 septembre, on a tenté les mêmes essais sur un lot de 244 figues pesant 21 kilogrammes. Les 10 kilogrammes de suc obtenus ont été abandonnés à la fermentation dans diverses bouteilles. La densité de ce suc a été de 100,7 à 104,7, l'acidité de 5,6 à 8,4 pour 1,000 centimètres cubes, le sucre de 6 à 145 pour 1,000 centimètres cubes.

Le suc fermenté, mis en bouteille le 11 et examiné deux mois après, s'était dépouillé en grande partie de sa matière colorante; sa surface était recouverte d'un voile de myco-

derniers; sa densité était toujours 100,7; sa richesse alcoolique 4,2 p. 100; son acidité 13 p. 100.

III. — Même série d'expériences le 22 septembre ; 6^{kg},800 de figues soumises deux fois à l'action de la presse ont donné 4^{kg},100 de suc. Ce suc a éprouvé pendant sa fermentation les variations suivantes :

Dates.	Densimètre.	Acidité p. 1000 cc.	Sucre p. 1000 cc.	Alcool p. 100 à — 15.	OBSERVATIONS.
22 sept.	1,047	1,4	140	»	
23 —	»	1,9	»	»	Le liquide s'éclaircit.
24 —	»	3,1	»	»	Fermentation apparente.
25 —	»	4,2	»	»	— très-nette.
26 —	»	5,6	»	»	— très-active.
27 —	»	7,0	»	»	— —
28 —	»	7,5	»	»	— lente.
29 —	100,7	8,5	0	4,5	— nulle.

IV. — Nous voyons par ce qui précède que la figue de Barbarie contient une proportion relativement considérable de sucre et que, malgré son très-faible état d'acidité, tout ce sucre existe à l'état de sucre interverti. Elle peut donner, par expression, les deux tiers de son poids en suc; ce suc, abandonné au contact de l'air dans un milieu dont la température est comprise entre 25° et 30°, ne tarde pas à fermenter. La fermentation se prononce nettement au bout de quarante-huit heures : elle ne semble apparaître que lorsque le jus a atteint un certain degré d'acidité et elle se termine dans l'espace de cinq à six jours, alors que tout le sucre est détruit. A ce moment, le liquide marque de 100,5 à 100,7 au densimètre et contient en moyenne 45 p. 100 d'alcool absolu, soit en poids 35^{gr},7.

En analysant ce dernier résultat, on remarque qu'il n'est pas en rapport avec la quantité de sucre trouvée dans nos essais. D'après la théorie, nous devrions obtenir en poids de 58 à 65 grammes p. 100 d'alcool absolu, soit en volume 69 à 80 p. 100. Il resterait donc à expliquer la disparition de 50 à 60 grammes de sucre.

L'acidité de la liqueur au détriment de l'alcool ne saurait être invoquée à ce sujet; cette acidité, d'ailleurs, n'est guère plus élevée que celle trouvée par M. Maumené dans certains vins de France.

L'examen du suc fermenté provenant du second essai nous fournit une explication plus rationnelle.

Par évaporation de ce suc au bain-marie, nous avons obtenu une moyenne de 45 grammes par litre d'extrait (1). Cet extrait, traité par l'acool bouillant, lui a cédé 34 grammes d'un corps particulier qui nous a semblé être de la mannite. Parfaitement purifié, ce produit est blanc; il cristallise avec la plus grande facilité en aiguilles prismatiques tantôt isolées, tantôt réunies autour d'un centre commun ; son goût est faiblement sucré ; il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et sans action sur le tartrate de cuivre. Lorsqu'on le chauffe il fond, puis se décompose en laissant un résidu charbonneux.

Le sucre contenu dans la figue de Barbarie subirait dès lors une double fermentation, la fermentation alcoolique et la fermentation mannitique. En comparant, d'après les tableaux ci-dessus le sucre détruit avec l'alcool obtenu, on est même conduit à supposer que la fermentation mannitique doit se produire la première, ou tout au moins qu'elle doit être au début bien plus active que la fermentation alcoolique.

V. — Dans le but de s'opposer à cette fermentation mannitique, on a tenté divers essais le 21 novembre sur le jus retiré de 20 kilogrammes de figues. Nous ne rapportons que les principaux :

A. Suc naturel : il marque 104,7 du densimètre et contient 120 grammes p. 1000 de sucre;
B. Suc additionné de tannin, 1 gramme par litre;
C. Suc additionné d'acide chlorhydrique, 5 centimètres cubes par litre;
D. Suc additionné d'acide sulfurique, 3 centimètres cubes par litre.

La température a toujours été maintenue à 30° ; la fermentation, sauf en D, s'est manifestée dès le second jour. Le 23 et

(1) Le suc retiré de la préparation du 19 août contenait, le 20 novembre, 42 grammes p. 100 d'extrait; celui du 21 septembre 44 grammes.

le 24, elle était encore hésitante en D, mais très-active partout ailleurs, surtout en C.

Le 25, elle était mourante en A, B et C; elle continuait lentement en D.

Ces différents liquides, examinés successivement le 26, ont donné de 4,5 à 6,2 pour 100 d'alcool. Il ne s'est pas produit d'alcool dans le liquide D. L'acidité a été de 6,2 pour 1,000 centimètres cubes.

La fermentation s'est poursuivie très-lentement en D jusqu'au 9 décembre; le liquide répandait alors une odeur désagréable, il marquit 100,9 au densimètre et contenait 4,5 p. 100 d'alcool.

L'extrait A a cédé à l'alcool bouillant 36 grammes de mannite; je n'ai trouvé qu'une faible quantité de ces produits gommeux insolubles dans l'alcool, qui, d'ordinaire, accompagnent la fermentation mannitique.

En résumé, le suc de la figue de Barbarie abandonné, après expression, à une température constante de 30°, ne tarde pas à subir une double fermentation, mannitique et alcoolique. La fermentation mannitique peut être enrayée au profit de la fermentation alcoolique; il suffit d'ajouter au suc du tannin ou mieux de l'acide chlorhydrique dans la proportion de 5 grammes par litre. On obtient ainsi par distillation de 100 litres de suc fermenté représentant 150 kilogrammes de figues de 7 à 7 litres et demi d'alcool à 85° (1).

Quand on songe que cette distillation peut s'effectuer directement et donner des liquides alcooliques plus agréables au goût et plus faciles à rectifier que les alcools retirés des différents tubercules, que la fermentation peut se produire spontanément, que l'extraction du jus nécessite une main-d'œuvre peu dispendieuse, que les résidus peuvent entrer avec économie dans la ration alimentaire du bétail, que la plante enfin se rencontre partout dans notre Algérie, même dans les terrains les plus rocailleux, où elle végète sans culture et sans travail, on trouve que de tels chiffres ont leur éloquence, et en

(1) D'après M. Barral, 1,000 kilog. de betteraves doivent donner 41 litres d'alcool commercial.

voyant l'évolution commerciale que tend à prendre notre colonie, il ne serait peut-être pas imprudent de provoquer l'industrie à tenter de nouveaux essais dans cette voie.

---

*Recherches chimiques sur l'essence de l'*Achillea ageratum (Eupatoire de Mésué) ; par M. S. de Luca (1).

La plante appelée *Achillea ageratum* par Linné et Eupatoire par Mesué, se trouve en Italie et même en Provence. Matthiole l'a recommandée comme vermifuge pour les enfants, mais aujourd'hui on la cultive seulement comme plante d'ornement. Lorsqu'on la frotte entre les mains, elle exhale une odeur aromatique camphrée. Avant et pendant la floraison elle fournit à la distillation avec l'eau une essence particulière que M. de Luca vient de soumettre à un premier examen.

La quantité d'essence dans l'*Achillea* est variable selon l'époque de sa végétation; la plus forte proportion s'obtient avant la floraison de la plante, c'est-à-dire au mois de mai; à l'époque de la floraison et même après, ladite essence volatile diminue, et l'on recueille une matière résineuse très-odorante qui est transportée avec difficulté par le courant de vapeur.

Voici quelques-unes de ses propriétés : une petite quantité étant mise en contact avec un excès d'oxygène dans un tube gradué sous le mercure, le gaz n'a pas diminué de volume après huit jours, même en présence du noir de platine et par l'action d'une légère chaleur.

La même essence, agitée avec une solution de bisulfite de soude, se trouble et devient laiteuse; ce liquide ne s'éclaircit qu'après quelques jours de repos.

La partie de l'essence séparée par distillation à une température comprise entre 165 et 170°, refroidie à — 18°, est restée liquide après quatre heures, quoique l'on ait maintenu la même température pendant ce temps.

Sur une portion de cette essence, 1 centimètre cube environ, on a fait passer du chlore, bulle à bulle et desséché :

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. IV, p. 135. 1875.

d'abord le liquide s'est échauffé et est devenu trouble; ensuite il s'est parfaitement éclairci et a pris une teinte légèrement rougeâtre; il s'en dégageait une odeur de vernis au copal. Après avoir neutralisé l'acide chlorhydrique formé au moyen du carbonate de soude en solution et de quelques gouttes de potasse caustique, il s'est séparé un liquide brun insoluble et léger. Ce liquide, distillé sur du chlorure de calcium, a fourni une matière colorée qui, en contact avec quelques fragments de potasse caustique, est restée d'abord liquide, mais ensuite a produit une masse pâteuse, laquelle, par distillation, a reproduit l'essence primitive avec toutes ses propriétés. Le composé chloruré brûlait en produisant une flamme verte.

Sur une autre portion d'essence, le brome versé goutte à goutte a produit un sifflement semblable à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau. La masse s'échauffait et le produit de cette réaction, traité par le carbonate de soude et par la potasse afin d'absorber l'excès de brome et l'acide bromhydrique formé, a fourni un liquide insoluble et plus lourd que l'eau. Après la séparation de ce composé bromuré, on l'a distillé sur du chlorure de calcium fondu, et la petite quantité de matière obtenue, distillée avec un fragment de potasse, a reproduit l'essence primitive plus légère que l'eau et ayant toutes les autres propriétés.

La densité de l'essence de l'*Achillea*, prise à la température de 24° + 0, est de 0,849.

Les parties les plus volatiles distillent de 165 à 170°; puis la température s'élève et reste stationnaire entre 180 et 182°. Cette dernière partie, considérée par M. de Luca comme la plus pure, soumise à l'analyse élémentaire, a fourni des nombres qui concordent assez bien avec la formule suivante:

$$C^{24}H^{44}O^{2},$$

Ou en centièmes :

Carbone.	77,23
Hydrogène.	10,89
Oxygène.	11,88
	100,00

M. de Luca se réserve de revenir sur les propriétés chimiques de cette essence. L.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Nouvel hydrate cristallisé d'acide chlorhydrique;
par MM. I. PIERRE et ED. PUCHOT.

Lorsqu'on soumet à une très-basse température de l'acide chlorhydrique concentré du commerce, on n'en voit aucune partie se séparer sous forme cristalline; même lorsqu'on maintient longtemps la température entre — 25° et — 30° C.; mais si l'on y fait alors passer un courant continu de gaz acide chlorhydrique à peu près sec, les choses se passent tout différemment.

Quand le liquide est descendu jusqu'à — 21° ou — 22° C. et qu'il s'y est maintenu pendant quelques instants après sursaturation, on le voit remonter spontanément à — 18°, bien que le mélange frigorifique se maintienne au-dessous de — 25°. A partir de ce moment, il se forme une abondante cristallisation, alimentée par le courant de gaz, et la température peut se maintenir, sans variation sensible, à — 18°.

Nous avons toujours observé, avant le dépôt des cristaux, un surabaissement de 3 ou 4° dans la température du liquide, c'est-à-dire un phénomène de surfusion ou de sursaturation.

Une opération synthétique, faite avec de l'eau distillée, nous a montré que, lorsque le poids des cristaux déposés représente près d'une fois et demie celui de l'eau employée, l'acide réel absorbé représente à peu près le poids de l'eau, ce qui indiquait déjà, pour les cristaux et leurs eaux mères, une composition moyenne voisine de ClH, 4HO. Nous verrons plus loin cette présomption confirmée par l'analyse.

Ces cristaux d'acide chlorhydrique hydraté sont assez peu maniables et répandent à l'air d'épaisses fumées blanches en se décomposant. Additionnés d'eau, ils s'y dissolvent très-rapidement. Abandonnés dans un flacon muni d'un thermomètre et disposé de manière à livrer passage à l'excès de

représentée par la formule $C^{10}H^{16}$, et rentre dans la classe des terpènes.

Ce carbure d'hydrogène dévie la lumière polarisée à droite. Examiné avec l'appareil Laurent, il a donné pour une longueur de tube de 2 décimètres une déviation de 2°,07, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire de

$$(\alpha)_D = + 1,21.$$

Bichlorhydrate de pilocarpène $C^{10}H^{16},2HCl$. — Le carbure $C^{10}H^{16}$, qui forme la plus grande partie de l'essence de Pilocarpus, absorbe rapidement l'acide chlorhydrique. A 1cc,5 de ce carbure, on ajouta quatre ou cinq fois son volume d'éther, et l'on y fit passer un courant lent et régulier d'acide chlorhydrique, tant qu'il y eut absorption de gaz. Le liquide acquit une teinte brunâtre; abandonné à l'évaporation dans l'air libre, il se prit après quelque temps en une masse de cristaux laissant à peine un peu de produit liquide. Les cristaux desséchés par expression dans du papier à filtrer pesaient 1 gramme, et étaient légèrement colorés; on les obtint parfaitement incolores en les faisant recristalliser dans l'éther. On recueillit ainsi des cristaux bien définis fondant à 49°,5 et qui donnèrent à l'analyse

	Trouvé.	Calculé $C^{10}H^{16}2HCl$
Chlore.	34,1	33,3

Cette matière est donc du bichlorhydrate de pilocarpène. On s'en est assuré encore à l'aide des réactions suivantes. En mettant un cristal de bichlorhydrate de térébenthine obtenu avec les carbures qui proviennent de la distillation du caoutchouc, et préparé par M. Bouchardat dans une solution saturée de la substance, on vit la cristallisation se développer rapidement autour du cristal, et tout le liquide se prendre de proche en proche en une masse de cristaux.

On a pu aussi répéter la réaction colorée que M. Riban donne comme caractéristique des bichlorhydrates de térébenthine. On ajouta au bichlorhydrate de l'essence de Pilocarpus une trace d'une solution de perchlorure de fer, et en chauffant doucement, on vit apparaître une teinte rose qui passa au violet et au

bleu. On avait espéré obtenir le monochlorhydrate $C^{10}H^{16}HCl$ en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans l'essence maintenue à une basse température à l'aide d'un mélange réfrigérant; on fit l'expérience sur 5gr,4 d'essence refroidie avec de la glace : on vit d'abord le liquide acquérir une teinte brune, et après quelque temps se prendre en masse.

La substance se redissout quand on l'abandonne à l'air libre à la température ambiante. Quelques gouttes de liquide mises sur un verre de montre cristallisent dès qu'on y ajoute un cristal de bichlorhydrate de térébenthine, mais en laissant une certaine quantité de matière incristallisable.

Ce composé est donc un mélange de deux chlorhydrates, l'un cristallisé, l'autre liquide, qui lui sert de dissolvant.

Pour les séparer l'un de l'autre on abandonne le mélange à une basse température, on dessèche les cristaux sur du papier buvard, et on les purifie par des cristallisations dans l'éther. Les feuilles de papier buvard sont ensuite épuisées par l'éther, et la solution filtrée, fortement colorée en brun, laisse après évaporation le chlorhydrate liquide.

Les cristaux ne sont point du camphre $C^{10}H^{16}HCl$; ils fondent à 49°,5 et représentent le chlorhydrate décrit plus haut, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé $C^{10}H^{16}2HCl$
Chlore.	33,9	33,3

De plus on a constaté que ces cristaux donnent avec le perchlorure de fer une coloration successivement rose, rouge et bleue, et que leur solution sursaturée cristallise immédiatement dès qu'on y ajoute un cristal de bichlorhydrate de térébenthine; ils ont fourni à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé
Chlore.	34,4	33,3

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'essence de Pilocarpus donne donc naissance à deux bichlorhydrates, l'un solide, l'autre liquide; il ne se produit en même temps aucune trace de camphre. On s'en est assuré en chauffant dans une petite cornue le mélange primitif des deux chlorhydrates avec de l'acide

ganate de potasse et d'hydrate de chloral, à équivalents égaux, on reproduit le trichloracétate neutre de potasse, décrit par M. Dumas ; en doublant, dans cette expérience, la quantité d'hydrate de chloral, on obtient le trichloracétate acide de potasse, que j'ai déjà fait connaître. Ce fait peut servir de point de départ pour obtenir facilement l'acide trichloracétique ; il suffit, en effet, lorsque la réaction du permanganate de potasse sur l'hydrate de chloral est terminée, de séparer l'oxyde brun de manganèse par une filtration sur l'amiante, d'y ajouter un excès d'une solution concentrée d'acide phosphorique, et de distiller ; lorque le thermomètre arrive à 195°, tout ce qui passe à cette température est formé d'acide trichloracétique pur, cristallisant à 44°,8 par refroidissement lent.

L'acide trichloracétique est absolument stable en présence de l'acide phosphorique.

De l'analyse commerciale des sucres et de l'influence des sels et du glucose sur la cristallisation du sucre; par M. Durin.

L'analyse commerciale du sucre diffère de l'analyse chimique ordinaire en ce que, au lieu de déterminer uniquement la composition du produit analysé, elle tient aussi compte de l'influence qu'auront les matières étrangères sur la cristallisation de ce sucre, lorsqu'il sera soumis aux opérations du raffinage. Il est indispensable de connaître exactement l'importance de cette influence, sous peine d'attribuer au produit soumis à l'analyse une richesse trop forte ou trop faible. L'industrie a besoin d'être fixée sur ce point pour ses transactions, et le Trésor pour le contrôle ou l'établissement de l'impôt.

On admettait que les sels empêchent la cristallisation du sucre dans la proportion de quatre ou cinq fois leur poids, et, à ce titre, on leur avait attribué un rapport ou coefficient de 5. Le glucose était considéré comme empêchant aussi la cristallisation, dans une certaine mesure, et on lui accorde un coefficient de 2, lorsqu'il existe dans l'échantillon en proportion dépassant 1 p. 100.

On avait remarqué que la cristallisation du sucre, dans les sirops de betteraves, s'arrête lorsque la quantité de sels, par rapport au sucre, est d'environ 1 de sel pour 4 de sucre (M. Dubrunfaut avait indiqué le rapport de 3,73), et l'on en avait conclu à l'influence nuisible des sels, sans tenir compte des produits organiques et des sels déliquescents que les sirops de betteraves et de cannes contiennent. Auxquels de ces produits faut-il attribuer la propriété de retenir le sucre en dissolution? Sont-ce les sels qui empêchent la cristallisation, ou est-elle suspendue par les matières et sels organiques déliquescents et visqueux? C'est là le point que nous avons cherché à éclaircir.

Nous avons étudié l'influence particulière de quelques sels sur la cristallisation du sucre pur : nous avons constaté que la solubilité du sucre et des sels est, dans quelques cas, modifiée par leur mélange dans la solution, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, mais généralement assez faiblement. Comme l'avait déjà indiqué Payen, le chlorure de sodium et le chlorure de potassium sont plus solubles dans l'eau sucrée que dans l'eau pure, et, en outre, le sucre est aussi un peu plus soluble dans l'eau saline; mais si, par des concentrations successives, on fait cristalliser le mélange de sucre et de chlorures, on verra que le sucre et les sels finissent par cristalliser simultanément et complétement. Il n'y a donc pas, dans ce cas, suspension de la cristallisation sous l'influence des chlorures de potassium et de sodium.

Les cristaux sont de compositions variables, suivant les circonstances de la cristallisation, et cette variation éloigne l'idée de combinaisons définies de sucre et de chlorure. Cependant une des analyses de cristaux de sucre et de chlorure de sodium a donné la composition suivante :

Sucre	89,30
Chlorure de sodium	10,64

Il y a dans cette analyse une équivalence approchée de 3 parties de sucre et de 1 partie de chlorure de sodium, mais c'est, selon nous, un cas fortuit. Les cristaux de sucre et de chlorure de potassium ont donné des chiffres fort différents et nullement équivalents de chlorure de potassium : 24,52, — 15,

21, — 14, 64,—8, 02. Nous avons remarqué toutefois, au commencement de la cristallisation, qu'il se formait, à la surface du sirop, de gros cristaux en table : ceux-ci ont pu peut-être constituer la combinaison définie qui a été étudiée par M. Viollette.

Le nitrate de potasse cristallise aussi simultanément avec le sucre et en diminue un peu la solubilité.

La solubilité du sucre et du sulfate de potasse est moindre pour le sucre et pour le sel en mélange que pris isolément.

Le chlorure de calcium détermine la cristallisation d'une quantité considérable de sucre, lorsqu'il est introduit en faibles proportions dans une solution de sucre simplement saturée à froid. Ce sel s'empare d'une partie de l'eau, et une quantité de sucre proportionnelle à l'eau absorbée cristallise. Une grande quantité de chlorure de calcium, ajouté à la solution, produit une action toute différente et donne au sirop une consistance visqueuse, qui arrête toute cristallisation. Il en est de même du carbonate de potasse et des autres sels déliquescents.

Nous pouvons donc formuler que les sels cristallisables cristallisent simultanément avec le sucre et ne suspendent pas la cristallisation de ce dernier. Ce sont donc les matières organiques et les sels déliqueseents qui se trouvent dans les sirops de betteraves et de cannes qui sont cause de la formation des mélasses; et, comme ces produits existent en quantités assez proportionnelles aux sels, et qu'ils sont difficilement dosables, on peut doser les sels et leur accorder une valeur à titre de témoins proportionnels seulement.

En résumé, ce procédé d'appréciation de la quantité de sucre raffiné que pourra donner un sucre brut, qui repose sur une erreur théorique, est cependant admissible pour les besoins de la pratique industrielle.

Glucose. — Nous avons remarqué, contrairement à ce qu'on pense généralement, non-seulement que le glucose n'empêche pas la cristallisation, mais qu'il se substitue souvent en partie au sucre cristallisable dans la solution. On ne peut cependant pas provoquer complétement cette substitution, à cause de la grande solubilité du glucose, solubilité qui donne au mélange de ces deux sucres une consistance semi-solide, qui ne permet

plus la cristallisation, lorsque les proportions des deux sucres dans le sirop sont devenues environ 60 à 70 parties de sucre cristallisable pour 100 parties de glucose. Nous pouvons conclure de ce fait que, en cas de grand excès du glucose sur le sucre cristallisable dans une solution, le glucose a une influence physique de suspension de cristallisation, qu'on peut mesurer à l'aide d'un coefficient de 0,70; mais, lorsque le glucose n'existe qu'en faibles proportions ou même en presque égalité avec le sucre cristallisable, son influence est négligeable.

On peut s'en convaincre en analysant des mélasses épuisées de cannes à sucre : elles contiennent, dans certains cas, autant et plus de glucose que de sucre cristallisable, et en même temps des sels et autres produits qui seuls suffiraient à peu près pour suspendre la cristallisation. On y remarque, en outre, qu'il y a souvent bien moins de sucre cristallisable que l'eau n'en pourrait dissoudre, s'il n'y avait que du sucre et de l'eau; donc le glucose s'est partiellement substitué au sucre cristallisable.

En résumé, si le coefficient 4, admis par l'administration pour mesurer l'influence qu'exercent les sels, peut être considéré en application comme équitable, le coefficient 2 qu'elle attribue au glucose est certainement très-exagéré.

Cette étude a été faite au laboratoire de culture du Muséum d'histoire naturelle.

Note sur l'emploi du nickel, déposé par voie électrique, pour protéger contre l'oxydation les aimants servant à la construction des boussoles; par M. E. DUCHEMIN.

L'auteur a fait déposer une couche de nickel sur plusieurs des anneaux d'une de ses boussoles circulaires, en réservant deux cercles concentriques qui ne subirent aucune préparation. Cette boussole fut confiée à un navire de la marine de l'État, *la Creuse*, au départ d'un voyage autour du monde; les anneaux couverts de nickel ont conservé leur poli; les autres sont

complétement attaqués par la rouille. L'aimantation des anneaux nickelés s'était effectuée d'ailleurs sans difficulté, sans doute à cause de la propriété magnétique que possède le nickel lui-même.

Les procédés employés pour produire le dépôt de nickel sont exactement ceux qui ont été indiqués par MM. Becquerel et Edm. Becquerel dès 1862, et qui sont appliqués industriellement par MM. Folic et Mallié : c'est le sulfate double de nickel et d'ammoniaque, bien purifié, qui paraît donner les meilleurs résultats; l'anode de nickel est obtenue en fondant le nickel dans un creuset de charbon de cornue.

Ce procédé consiste à opérer avec la dissolution de sulfate de nickel à laquelle on ajoute de l'ammoniaque. L'acide sulfurique devenant libre par suite de la décomposition électro-chimique, on le sature avec de l'oxyde de nickel mis au fond du vase ou en ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution. Dans le premier cas, la dissolution reste au même degré de concentration; dans le second cas, il se dépose des cristaux vert clair de sulfate double de nickel et d'ammoniaque très-peu solubles dans l'eau et solubles, au contraire, dans de l'eau contenant un peu d'ammoniaque. On les enlève pour les utiliser.

Au bout d'un certain temps, il se forme un dépôt métallique blanc, brillant, avec une très-légère teinte jaunâtre. Suivant les moules employés, on obtient des cylindres, des barreaux ou des médailles. C'est ce procédé qui est employé dans les ateliers de nickeleurs.

Note sur un dérivé par hydratation de la cellulose; par M. Aimé Girard. — M. Aimé Girard a reconnu que la modification qu'éprouve la cellulose, lorsqu'on la soumet à l'action des acides, résulte de la production d'une matière nouvelle, privée d'organisation et caractérisée par une grande friabilité. Le procédé pour la préparer consiste à immerger à froid la matière cellulosique préalablement purifiée dans l'acide sulfurique à 45° B., la durée du contact variant d'ailleurs avec la perméabilité de cette matière. Si l'on opère avec du coton cardé purifié, douze heures de contact

suffisent. La matière est lavée jusqu'à purification complète et enfin séchée à basse température. Une fois sèche, si on la frotte entre les doigts, elle se réduit instantanément en une poussière fine et neigeuse.

La composition de cette matière nouvelle est remarquable; c'est la composition de la cellulose sur laquelle se serait fixé un équivalent d'eau; elle répond par conséquent à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$. L'auteur propose de la désigner sous le nom d'*hydrocellulose*.

L'hydrocellulose possède des caractères spécifiques très-nets; elle s'oxyde avec une extrême facilité. Maintenue plusieurs jours à 50°, elle jaunit peu à peu; sa teneur en carbone diminue, sa richesse en oxygène augmente. Si on la soumet alors au lavage, elle abandonne à l'eau un produit coloré, qui réduit le tartrate cupropotassique et le nitrate d'argent; le résidu de ce lavage n'est autre que l'hydrocellulose elle-même inaltérée.

Chauffée avec une solution de potasse faible au 1/100, l'hydrocellulose s'oxyde et se dissout peu à peu, tout en conservant les propriétés de la cellulose.

L'auteur pense que le papier-parchemin peut être considéré comme produit par la transformation superficielle des fibres papetières en hydrocellulose. Si le contact des acides est exagéré, la transformation des fibres est totale, et le papier devient cassant.

Sur la constitution des matières albuminoïdes; par M. Schützenberger (1). — L'auteur a fait de nouvelles recherches sur les matières albuminoïdes, et voici les résultats les plus généraux et les plus saillants qu'il a obtenus :

Toutes les matières albuminoïdes chauffées avec de l'hydrate de baryte entre 150 et 200° fournissent de l'ammoniaque, de l'acide oxalique et de l'acide carbonique. On peut expliquer l'origine de ces trois corps par le dédoublement de proportions variables d'oxamide, $C^4O^4Az^2H^4$, et d'urée, $COAz^2H^4$. La dose d'azote mise en liberté sous forme d'ammoniaque varie de 3,5 à 4,5 p. 100 d'une espèce d'albumine à l'autre; les

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXI, p. 186.

proportions des acides oxalique et carbonique varient, au contraire, pour une même espèce dans des limites assez étendues.

La liqueur séparée du précipité d'oxalate et de carbonate, de l'excès de baryte et de l'ammoniaque qu'elle renferme, retient de la baryte dont le poids représente 15 p. 100 de matière albuminoïde. Si, après avoir précipité la baryte à l'état de sulfate de baryte et filtré la solution, on distille celle-ci dans le vide, on obtient de l'acide acétique et un mélange de divers composés amidés. Quelle que soit la matière protéique qui a fourni ce mélange, il donne à peu de chose près les mêmes résultats à l'analyse élémentaire : l'auteur en conclut que les matières protéiques renferment toutes un noyau commun autour duquel viennent se grouper des proportions variables de termes moins importants, tels que l'urée, l'oxamide, la tyrosine (2 à 4 p. 100), l'acide glutamique du gluten.

Le nombre des molécules d'eau qui interviennent lors du dédoublement de la molécule protéique est égal au nombre des atomes d'azote contenus dans la molécule initiale. Le mélange amidé étant formé d'acides amidés, l'auteur pense que ces corps existaient combinés dans la molécule protéique sous forme d'*imides*. L'analyse élémentaire du mélange amidé conduit à la formule figurative $C^{67}H^{132}Az^{14}O^{32}$. Ce mélange renferme des termes correspondant aux trois séries du glycocolle, acrylique et aspartique. Bien que les déterminations quantitatives d'homologues aussi voisins par leurs propriétés laissent beaucoup d'incertitude, si l'on tient compte de ce que le mélange amidé renferme environ 25 p. 100 de leucine, $C^6H^{13}AzO^2$, et de leucéine, $C^6H^{11}AzO^2$, ainsi que des déterminations effectuées, il est permis de considérer comme probable la composition suivante :

$$C^{67}H^{132}Az^{14}O^{32} = C^5H^9AzO^4 + C^4H^7AzO^4 + 3C^6H^{12}AzO^2 +$$
$$+ 4C^5H^{10}AzO^2 + 5C^4H^8AzO^2.$$

La décomposition de l'albumine par la baryte peut être représentée par l'équation

$$C^{72}H^{114}Az^{18}O^{22}S + 18H^2O = CO^2 + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + 4AzH^3 +$$
$$+ S + C^{67}H^{132}Az^{14}O^{32}.$$

Mais cette équation ne doit pas être considérée comme une formule rigoureusement exacte.

MM. Schützenberger et Bourgeois ont appliqué à l'étude de la fibroïne et de la soie grége la méthode générale précédente. Il s'est formé, comme avec les matières albuminoïdes, de l'ammoniaque (2 à 3 pour 100), de l'acide oxalique (2 à 6), de l'acide carbonique (0,98 à 1,45) et de l'acide acétique (1,11 à 2,82). Le poids de la baryte non précipitable par l'acide carbonique a varié de 12,4 à 14,5 p. 100. Le mélange amidé renferme, après élimination, de la tyrosine C40,4, H7,2, Az15,9, O36,5. Ce mélange contient de 9,5 à 10 p. 100 de tyrosine.

Les auteurs représentent la réaction de la baryte sur la fibroïne par des équations très-rapprochés des suivantes :

$$\underset{\text{Fibroïne.}}{C^{71}H^{107}Az^{24}O^{25}} + 24H^2O = 0{,}5(\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4}) + \underset{\text{Acide carbonique.}}{CO^2H^2O} + 0{,}5\underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} +$$
$$+ 3AzH^3 + \underset{\text{Mélange amidé.}}{C^{68}H^{141}Az^{21}O^{43}}.$$

Le mélange amidé

$$C^{68}H^{141}Az^{21}O^{43} = \underset{\text{Tyrosine.}}{C^9H^{11}AzO^3} + \underset{\text{Mélange amidé moins la tyrosine.}}{C^{59}H^{130}Az^{20}O^{40}}$$

$$C^{59}H^{130}Az^{20}O^{40} = 7\underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2} + 7\underset{\text{Alanine.}}{C^3H^7AzO^2} + 2\underset{\text{Acide amydobutyrique.}}{C^4H^9AzO^2} +$$
$$4(\underset{\text{Acide amidé de la série acrylique.}}{C^4H^7AzO^2}).$$

De la fermentation des fruits; par MM. Lechartier et Bellamy (1).—Les auteurs ont fait de nouvelles recherches sur la fermentation des fruits. On sait que les fruits, les feuilles et les graines maintenus à l'abri de l'oxygène produisent de l'alcool et de l'acide carbonique pendant un temps plus ou moins long après lequel ils deviennent inertes. M. Pasteur admet que la production de l'alcool et de l'acide carbonique est due à l'activité des cellules qui continuent à vivre malgré la privation d'oxygène. Dans les nouvelles expériences des auteurs, on trouve une preuve de l'existence de la vitalité de la

(1) Voir ce recueil, t. XXI, p. 196.

cellule du fruit privé d'oxygène dans la constance des phénomènes observés.

Trois poires Duchesse ont été mises en expérience, deux le 12 novembre 1869, et la troisième de même espèce et dans le même état trois années après, en 1872; elles ont fourni pour un gramme de fruit, les deux premières, 6^{cc},0 et 6^{cc},4 de gaz et la troisième, 6^{cc},38. Le dégagement du gaz a duré le même nombre de jours et sa vitesse a subi les mêmes variations.

Le volume de gaz produit par un fruit dininue à mesure qu'il vieillit. Dans six expériences faites sur des pommes Locard conservées dans une armoire, on a trouvé qu'il avait varié de 1^{cc},68 à 7^{cc},2 pour 1 gramme de fruit, dans l'espace d'environ six mois.

Le fruit cueilli prématurément avant qu'il ait atteint sa grosseur normale possède une puissance de décomposition plus forte que celle du fruit mûr. Les pommes, les poires, les figues, les cerises, les limons, les groseilles et les feuilles ont donné ainsi pour un gramme de 2^{cc},6 (groseilles) à 13^{cc},5 (pommes) de gaz. Les châtaignes, qui renferment 40 p. 100 de matière sèche, ont produit 22 centimètres cubes de gaz par gramme de fruit.

Dans les fruits très-jeunes, le dégagement du gaz s'effectue en un temps relativement court. Dans ces fruits la puissance de décomposition et l'activité vitale des cellules sont très-développées. Le fruit, parvenu à sa grosseur ordinaire et cueilli en temps opportun, n'acquiert son maximum de parfum et de saveur qu'après un certain temps de conservation. Tandis qu'une pomme de Locard très-jeune manifeste une activité suffisante pour épuiser en vingt jours sa puissance de décomposition, le fruit cueilli en temps convenable met cent soixante jours pour produire un volume de gaz relativement moitié moindre.

Note sur les sulfocyanates des radicaux d'acides; par M. MIQUEL. — Quand on soumet à une douce chaleur un mélange de 78 parties de chlorure d'acétyle et de 161 parties de sulfocyanate de plomb, il se forme du chlorure de plomb et du sulfocyanate d'acétyle; ce dernier distille sans traces de décomposition de 130 à 135°.

Le sulfocyanate d'acétyle est liquide, incolore, rougit au contact de l'air, a une saveur brûlante et une odeur extrêmement piquante. Sa densité égale 1,151; il bout entre 131 et 132°. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement, l'eau le décompose à 100°. L'analyse élémentaire a conduit à la formule

$$\left.\begin{matrix}CAz\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}S.$$

Si l'on substitue au chlorure d'acétyle le chlorure de benzoïle, la réaction ne s'effectue que vers 150°. On épuise alors le chlorure de plomb au moyen de l'éther et l'on sépare par la distillation l'éther du sulfocyanate de benzoïle dont la composition est représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix}CAz\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}S.$$

Le sulfocyanate de benzoïle doit être rectifié dans le vide; il distille entre 200 et 205° et fournit un liquide presque incolore, très-réfringent, d'une odeur piquante rappelant celle des amandes amères. Sa densité égale 1,197. Ce corps se décompose à chaud sous la pression ordinaire et donne un gaz qui a toutes les propriétés de l'oxysulfure de carbone.

En présence de l'eau, ces deux produits régénèrent, en s'hydratant, l'acide sulfocyanique et l'acide d'où dérive le radical oxygéné. Une partie se décompose en oxysulfure de carbone et en acétamide ou benzamide.

Sur un borure de manganèse cristallisé; par MM. Troost et Hautefeuille. — Pour préparer le borure de manganèse, on chauffe dans un creuset de charbon l'acide borique avec le carbure de manganèse Mn^3C, et l'on obtient immédiatement un borure de manganèse en petits cristaux d'un gris violet composés de 1 équivalent de bore pour 1 équivalent de manganèse. Sa formule est donc MnBo. Le borure de manganèse bien cristallisé et bien exempt de manganèse en excès se dissout dans les acides en dégageant de l'hydrogène. L'acide chlorhydrique gazeux ne l'attaque que lentement au rouge sombre. Il ne décompose l'eau qu'à 100°. Le bichlorure

de mercure humide le transforme en quelques minutes en chlorure de manganèse, acide borique et acide chlorhydrique. Le cyanure de mercure l'attaque également en présence de l'eau.

Le borure de manganèse dégage 1,697 calories par gramme lorsqu'on l'attaque par le bichlorure de mercure humide, tandis que ses éléments, pris à l'état libre, en dégageraient 4,184. La différence, 2,487 calories, représente la chaleur dégagée dans l'acte de la combinaison. Le borure de manganèse présente donc les propriétés thermiques de toute combinaison chimique très-énergique.

Action des sels minéraux sur la cristallisation du sucre et détermination de leur coefficient; par M. LAGRANGE.—L'auteur a opéré avec dix espèces de sels choisis parmi ceux que l'on rencontre le plus souvent dans les sucres bruts. Il en a fait dissoudre des poids égaux en tenant compte de leur eau de cristallisation. Les solutions salines ramenées au même volume ont été introduites dans dix cristallisoirs; un onzième renfermait un volume d'eau égal à celui des solutions salines. D'un autre côté, on a fait cuire au filet, dans le vide, 2,000 litres de sirop et l'on a versé dans chaque cristallisoir 100 kilogrammes de cette masse pour 2 kilogrammes de sel anhydre. Après cristallisation, on a procédé au turbinage dans les mêmes conditions, et le sucre a été pesé.

Le rendement en sucre pour 100 kilogrammes de masse cuite a été de 41 (azotate de soude) à 54 (chlorure de sodium) pour 100. Le coefficient de chaque sel varie de 0 (chlorure de sodium) à 6,50 (azotate de soude). Les chlorures sont les moins mélassigènes, puis viennent les sulfates (2) et les carbonates (3,50); enfin les azotates sont ceux qui exercent l'action la plus nuisible. Le coefficient des sels pour l'achat des sucres bruts est fixé à 5 dans le commerce. Ce chiffre est trop élevé pour les chlorures et les sulfates, mais en tenant compte du coefficient des azotates, il s'établit entre ces différents sels une compensation, de sorte que le coefficient 5 peut être maintenu.

P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur la filtration; par M. FLEITMANN. — Lorsqu'un filtre est bien appliqué contre l'entonnoir, il filtre moins vite que le même *filtre double*, et ce dernier laisse passer le liquide moins vite qu'un *filtre triple*. Ce fait s'explique aisément si l'on considère que pour un filtre simple, le liquide qui a traversé la couche interne du papier est forcé de parcourir les couches externes pour pouvoir s'écouler; or, plus ces couches externes seront épaisses, plus le passage du liquide sera facile, plus la filtration sera rapide. On augmente l'épaisseur de ces couches en employant un filtre double ou même triple, surtout si l'on se sert pour les filtres extérieurs de papier gros, filtrant rapidement. Pour les filtres à plis, la question est toute différente; le filtre simple laissera naturellement passer le liquide plus facilement que le filtre double.

Sur le quinquina calisaya de Java et sur la quinidine; par M. O. HESSE. — Le *cinchona calisaya* cultivé à Java diffère notablement de celui de l'Amérique du Sud; tandis que celui-ci est très-riche en quinine, le premier n'en contient en général pas, mais il renferme une très-forte proportion de quinidine. M. de Vry a montré, en 1859, que ce dernier alcaloïde, qu'on avait considéré comme un produit de transformation de la quinine, est élaboré tel quel par la plante.

On peut supposer que le cinchona, qui fournit cette écorce si riche en quinidine, n'est pas le véritable cinchona calisaya; mais, dans tous les cas, les deux plantes sont extrêmement voisines au point de vue botanique.

L'auteur a trouvé dans 100 parties d'écorce de cinchona calysaya de Java:

Quinidine	3,18
Cinchonine	0,16
Quinine et cinchonidine	0,00
Base amorphe	0,77
	4,11

M. Hesse a ensuite répété les expériences de M. Zorn sur l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur la quinidine, mais il n'est pas parvenu à obtenir l'alcaloïde chloré décrit par ce chimiste. L'acide chlorhydrique n'altère pas la quinidine dans les conditions indiquées par Zorn, et l'on obtient simplement le bichlorhydrate bien cristallisé de quinidine, d'où l'ammoniaque précipite la quinidine exempte de chlore.

(*Bull. Soc. chim.*)

Sur l'alcaloïde du Jaborandi; par M. GERRARD. — Nous avons déjà fait connaître les recherches de M. Hardy sur le Jaborandi et la découverte qu'il avait faite, dans ce végétal, d'un alcaloïde auquel il a donné le nom de *pilocarpine*. M. Gerrard, de son côté, a cherché à isoler le principe actif de la même substance et il y est parvenu par le moyen suivant: on épuise une certaine quantité d'écorce par de l'alcool à 84°; par ce moyen il a obtenu 5,40 p. 100 d'un extrait mou, ayant d'abord une saveur amère et astringente, et laissant sur la langue, au bout de quelques minutes, une sensation particulière et persistante accompagnée de chaleur. 0^{gr},10 à 0^{gr},15 de cet extrait produisirent les effets diaphorétiques sialalogues de la plante. Abandonné à lui-même et repris par l'eau froide, il se sépare en deux parties : l'une résineuse, d'un vert foncé, d'une saveur âcre, ne paraissait avoir aucune action; 0^{gr},10 puis 0^{gr},20 furent en effet administrés sans effet apparent; l'autre partie soluble dans l'eau, d'un brun rougeâtre, ayant une saveur astringente légèrement amère, était extrêmement active et précipitait par les réactifs qui annoncent la présence des alcaloïdes.

Pour isoler l'alcaloïde, M. Gerrard ajoute un léger excès d'ammoniaque à la solution aqueuse réduite à un petit volume, et, après l'avoir divisée en trois parties, traite chacune d'elles comparativement par le chloroforme, l'éther et la benzine; avec le chloroforme et l'éther il a obtenu une substance alcaline agissant à la dose de 0^{gr},05. Les feuilles de Jaborandi, traitées de la même manière, ont donné des résultats identiques.

Voici le procédé que propose M. Gerrard pour obtenir la pilocarpine: on prépare un extrait mou en traitant soit les

feuilles, soit l'écorce de la tige par l'alcool à 50° C.; on reprend cet extrait par l'eau, on filtre, on évapore de nouveau et l'on ajoute de l'ammoniaque en léger excès; on agite fortement avec du chloroforme, et après repos, on sépare ce dernier, qui, par évaporation, donnera la pilocarpine.

Outre la pilocarpine, M. Gerrard a trouvé dans le Jaborandi une résine âcre, mentionnée précédemment, une huile volatile, du tannin et de la chlorophylle,

Après avoir isolé l'alcaloïde du Jaborandi, l'auteur l'a combiné aux acides, afin d'obtenir des sels cristallisés. Avec l'acide sulfurique, le résultat a été négatif; avec l'acide nitrique, il a obtenu, au bout de vingt-quatre heures, des cristaux incolores et bien définis; et avec l'acide chlorhydrique, un sel bien cristallisé.

Ces résultats viennent donc confirmer ceux de M. Hardy.

Sur la transformation de la matière colorante jaune de l'urine en uréorythrine; par M. Rabuteau. — La matière colorante de l'urine, d'après Thudicum, serait constituée par l'urochrome. Sous l'influence des oxydants, elle devient rouge de jaune qu'elle était et se transforme en uréorythrine. M. Rabuteau a constaté également cette transformation sous l'influence des oxydants, mais il a insisté sur l'extraction de l'uréorythrine et la métamorphose de cette matière en urochrome, sous l'influence des agents réducteurs. Pour extraire l'uréorythrine, il ajoute d'abord, comme s'il voulait doser l'acide urique, des urates. L'urine devient rouge peu à peu au contact de l'air. Au bout d'un ou deux jours, l'urine est complétement rouge; il l'agite alors avec de l'alcool amylique qui s'empare de l'uréorythrine et vient à la surface de l'urine. En agitant ainsi deux ou trois fois l'urine avec de l'alcool amylique, on finit par séparer complétement cette substance. Si l'on évapore au bain-marie la solution amylique, on obtient une substance rouge qui, sous l'influence des réducteurs, se comporte de la manière suivante : lorsqu'on la traite par l'hydrogène naissant, par exemple, lorsqu'on la met dans l'eau avec du zinc et de l'acide chlorhydrique ou avec de l'amalgame de sodium, elle devient peu à peu jaune, puis tout à fait incolore.

Les alcalis, les carbonates alcalins et notamment le carbonate d'ammoniaque, la ramènent à la couleur jaune plus ou moins normale de l'urine. Réciproquement, lorsqu'on la traite par des oxydants, la matière colorante ainsi modifiée, ou simplement si on l'abandonne à l'air, elle redevient rouge et l'acide plombique au contact de l'acide chlorhydrique produit cet effet. Le chlore employé en très-faible quantité produit le même résultat, mais employé en excès il détermine une décoloration complète. Ces données nous expliquent différents changements de couleur qu'éprouve l'urine normale abandonnée à elle-même. Elle rougit d'abord peu à peu au contact de l'air (transformation de l'urochrome en uréorythrine, puis au bout de quelques jours, lorsqu'elle se putréfie, elle devient jaunâtre, pâle (modification éprouvée par l'uréorythrine sous l'influence du carbonate d'ammoniaque qui provient de la décomposition de l'urée). (*Jour. des con. méd.*)

Pommade contre le prurit; par M. le Dr Noël Guéneau de Mussy.

	gr.
Bromure de potassium.	3,00
Camphre.	0,30
Cérat.	30,00

Pour une pommade. Onctions plusieurs fois par jour, pour combattre le prurit qui accompagne l'éruption de la variole et empêcher les malades de se déchirer la peau en se grattant.

Potion contre la coqueluche; par M. le Dr Henri Roger.

Hydrate de chloral.	1 à 2	grammes.
Sirop de morphine.	15	—
Eau distillée de laitue.	30	—

Deux ou trois cuillerées à dessert par jour, aux enfants atteints de coqueluche.

(*Union médicale.*) T. G.

Consommation des tænifuges dans les établissements hospitaliers de Paris pendant la dernière période décennale; **par M. J. Regnauld.**

Conformément au désir exprimé par la Société médicale des hôpitaux, j'ai recueilli les renseignements les plus précis sur la consommation des tænifuges dans nos établissements hospitaliers pendant la dernière période décennale. Le tableau A résume ces chiffres et comprend les seuls tænifuges usités à Paris : les *sommités fleuries de kousso;* les *semences de courge* (*Cucurbita maxima* et *C. pepo*) (1); l'*écorce de racine de grenadier* et la *racine de fougère mâle* (rhizome du *Polystichum Filix-mas* Roth).

Tableau A.

Années.	Kousso.	Semences de courges.	Écorce de racine de grenadier.	Fougère mâle.
	kil.	kil.	kil.	kil.
1864	2,100	» »	11,200	9,500
1865	3, »	2,500	18,600	5,225
1866	5, »	1,125	4,500	3,650
1867	2, »	» »	5,750	7, »
1868	6,300	4,900	21,950	1,500
1869	5, »	3,500	15,750	4, »
1870	5, »	3,250	8,200	4, »
1871	5, »	» »	10, »	11,500
1872	10, »	2,500	13,750	5, »
1873	11, »	11,500	16,100	16, »
1874	10, »	4, »	18,125	16,250

Il suffit de jeter un coup d'œil sur ce tableau pour constater un acroissement notable de la consommation des tænifuges depuis 1864 jusqu'à 1874, et pour en déduire que le nombre des malades atteints de tænia a augmenté pendant ces mêmes années.

(1) La véritable courge appartient à un genre différent, c'est le *Lagenaria vulgaris* Ser., dont les graines faisaient autrefois partie du groupe des *Semences froides*. Depuis longtemps ces graines ne sont plus employées en pharmacie.

Mais si, comme je le pense d'après quelques observations personnelles, la qualité de certaines espèces animales consommées d'une façon exceptionnelle pendant le siége de Paris a joué un rôle important dans la transmission insolite des parasites entozoaires, il doit exister une différence marquée entre la prescription moyenne annuelle des tænifuges durant les années qui précèdent 1870 et celles qui suivent cette date. Partant de cette idée, j'ai calculé et inscrit dans le tableau B la distribution moyenne annuelle, dans les hôpitaux, de nos quatre tænifuges avant et après 1870.

Tableau B.

	Moyen. annuelle avant 1870.	Moyen. annuelle après 1870.
Kousso.	3,900	9,000
Semences de courge.	3,006	5,311
Écorce de racine de grenadier . . .	13,008	14,025
Rhizome de fougère mâle	5,147	12,000

On voit nettement ici que l'emploi des tænifuges possédant le plus haut crédit (kousso et rhizome de fougère mâle) a plus que doublé. L'usage de l'écorce de grenadier n'a subi qu'un faible accroissement; ce qui tient probablement à la moindre faveur accordée à ce médicament. Je considère cette comparaison comme donnant un appui à mon opinion sur l'influence de 1870, que je soumets à l'appréciation de mes savants confrères des hôpitaux. J'espère que ces renseignements sembleront suffisants, mais je suis prêt à les compléter si vous le jugez utile. Cette note est extraite d'une lettre adressée à M. le Dr E. Besnier, médecin de l'hôpital Saint-Louis.

Empoisonnement par l'eau de Javelle; par P. Carles.

Le 14 octobre dernier, X..., rouleur de barriques, but par mégarde deux tiers de verre d'eau de javelle, et ne consentit à reconnaître son erreur et à recevoir quelques soins que lorsque se manifestèrent les premiers symptômes d'empoisonnement. Jusque-là il n'avait qu'interrompu son travail et bu de l'eau fraîche. Amené dans mon officine, on lui avait, en mon absence, donné de la magnésie délayée dans l'eau, ce qui n'avait pas em-

peché les accidents de devenir très-alarmants, comme je pus le constater à mon retour. A ce moment, en effet, X..., la tête appuyée sur ses bras, se plaignait avec contorsions d'affreuses coliques et répondait pour tout mot: J'ai le feu dans l'estomac. Son front était couvert de sueurs froides, ses mains et ses jambes froides et sa respiration, gênée par un hoquet continuel, devenait très-difficile: le malade avait eu quelques nausées, mais n'avait rien vomi; je craignais une mort par asphyxie. — Après examen de cet état général, je fis prendre de force à X... 8 à 10 grammes de sulfite de soude dans 250 grammes environ d'eau tiède. Dans moins de cinq minutes le hoquet avait cessé et la respiration repris toute sa liberté. Le malade accusait une amélioration générale sensible et acceptait sans trop de répugnance 1 gramme d'ipéca dans un verre d'eau tiède, vomitif qui fut plusieurs fois répété. Après d'abondants vomissements, le malade dit spontanément qu'il était très-fatigué mais beaucoup mieux. Enfin, après l'arrêt des vomissements il se leva, demanda à uriner et raconta en détail ce qui lui était arrivé. Un moment après on le conduisait chez lui.

Avant son départ, j'avais fait prendre à X... 15 grammes de sulfate de soude dans de l'eau froide, mais il l'avait immédiatement vomi. Le même fait se reproduisit chez lui avec 15 nouveaux grammes de sel purgatif.

Deux jours après, X... est venu me remercier: il ne se ressentait plus de rien, mais le fond de sa bouche était décoloré et blanchâtre; son amour pour le vin n'a pas varié, mais il sera à l'avenir plus circonspect sur le contenu des bouteilles (1).

En résumé, cet homme, de forte constitution, a pris deux tiers de verre d'eau de Javelle par-dessus de l'eau fraîche et, au bout d'une heure, 2 grammes de magnésie qui n'ont amené aucune amélioration. Une heure plus tard le sulfite de soude, suivi de vomitifs, l'ont remis à l'état normal.

On savait déjà que les sulfites et les hyposulfites sont des antichlores, et l'industrie en consomme journellement à ce titre de grandes quantités; mais je ne les ai pas vus mentionnés à ce

(1) Après plusieurs semaines, le malade n'accuse aucune gêne du côté de l'œsophage, il se porte, dit-il, à merveille.

titre par les ouvrages de toxicologie. C'est la raison qui m'a déterminé à publier les heureux résultats qu'ils m'ont fournis avec l'aide de l'ipéca.

Note sur la préparation de l'éther cicuté; par M. Gérard.

Au mode opératoire décrit par MM. Devay et Guillermond, je substitue le suivant qui, je crois, est plus simple et plus économique. Je mélange aussi intimement que possible 100 grammes de fruits de ciguë récemment pulvérisés et une solution de 4 grammes de potasse caustique dans 25 grammes d'alcool à 90°; je laisse quelques instants le mélange à l'air, en renouvelant les surfaces pour donner le temps à l'alcool de s'évaporer en partie; le produit porté ensuite dans un appareil à déplacement est lessivé avec 100 grammes d'éther. On chasse l'éther engagé dans la masse par quantité suffisante d'eau distillée et l'on cesse de recueillir le liquide qui s'écoule, lorsque de clair et mobile il commence à passer très-noir et épais. La transition est très-nette et très-facile à observer. Pour enlever à l'éther l'eau qu'il a pu dissoudre et entraîner, on ajoute au liquide q. s. de carbonate de potasse desséché, on agite de temps en temps et on laisse en contact quelques heures. Par le repos le liquide se divise en deux couches, la supérieure transparente, mobile, qui est l'éther cicuté, l'autre très-noire, visqueuse pâteuse même, qui laisse décanter l'éther entièrement avec la plus grande facilité.

On s'assure que le poids du produit est bien de 100 grammes (en raison de l'évaporation facile de l'éther) et l'on complète ce poids, si cela est nécessaire, avec quantité suffisante d'éther. Ce procédé a plusieurs avantages : il évite la préparation coûteuse de l'extrait alcoolique qui demande beaucoup de temps et les chances d'altération que court la conicine à être exposée à la chaleur au contact de l'air. La séparation de l'éther du liquide aqueux dans le procédé de MM. Devay et Guillermond ne se fait pas facilement; si l'extrait est dissous dans peu d'eau, l'éther par l'agitation s'y trouve comme émulsionné et demande beau-

coup de temps pour venir surnager; si l'on emploie beaucoup d'eau, il se dissout une proportion notable d'éther et l'on est loin de recueillir 100 grammes de produit que mon procédé permet d'obtenir intégralement. Il est vrai que l'éther cicuté obtenu par le moyen que j'indique contient les produits huileux des semences; mais je crois cet inconvénient négligeable vu que le résultat cherché, la séparation de la conicine du parenchyme et sa mise en liberté, est atteint, et que la petite quantité de ce corps n'est rien auprès du poids d'axonge qui sert à préparer le *baume cicuté*, seul médicament dans la composition duquel entre cet éthérolé.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 5 JANVIER 1876.

Présidence de M. Coulier.

La séance est ouverte à deux heures, le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. Planchon, président pendant l'année 1875, remercie la Société de la bienveillance qu'elle lui a témoignée pendant la durée de ses fonctions et invite M. Coulier, président, M. Marais, vice-président, et M. F. Vigier, secrétaire annuel, à prendre place au bureau.

La correspondance manuscrite comprend : Une note de M. Gérard sur la préparation de l'éther cicuté. (V. p. 128.)

La correspondance imprimée comprend : deux numéros de la Gazette médicale de Bordeaux; deux numéros du Moniteur thérapeutique; un numéro de la Revne des Universités catholiques; huit numéros de *Anzeigen-Blatt sur Zeitschrift des Allgemeinen œsterreichs Apotheker Vereines;* un numéro du Bulletin commercial; un numéro de l'Union pharmaceutique; le *Tratado de farmacia operatoria; Year book of pharmacy and transactions of the British pharmàceutical conference;* douze numéros de la *Revista farmaceutica;* un numéro du Journal de pharmacie de Lyon; un numéro de l'Art dentaire; un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; un numéro du Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux.

M. Coulier, en prenant place au fauteuil, prononce une allocution très-applaudie par les membres de la Société.

MM. Petit et Lebaigue présentent M. Boymond comme candidat au titre de membre résidant de la Société. Cette demande est renvoyée à une commission composée de MM. Lefranc et Planchon.

MM. Gobley et Poggiale présentent MM. Constantin et Benoît comme candidats au titre de membre correspondant national. Une commission nommée à cet effet est chargée de faire un rapport sur ces deux candidats.

M. St. Martin lit un rapport sur les comptes du trésorier et propose de voter des remercîments à M. Denoix, qui depuis si longtemps met tant de zèle à l'accomplissement de ses fonctions. La Société vote à l'unanimité des remercîments à son trésorier.

M. St. Martin dépose sur le bureau un cuir factice fabriqué en Russie. Ce cuir est composé de gélatine, de filasse et de tannin; il présente une très-grande solidité et simule assez bien le cuir ordinaire.

M. Poggiale communique un travail de M. Balland sur la figue de Barbarie et sur la production de l'alcool au moyen de ce fruit. Cette note est renvoyée au comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie.* (Voir p. 100.)

M. Poggiale rend compte des travaux de l'Académie des sciences.

M. le Président met aux voix les conclusions du rapport de M. Baudrimont sur la candidature de M. Yvon au titre de membre résidant. M. Yvon est nommé membre résidant à l'unanimité des suffrages.

M. le Président met également aux voix les conclusions du rapport de M. Latour sur les candidatures de MM. Charles Patrouillard de Gisors et Vidau au titre de membre correspondant national, et celles de MM. Vasquez et Griffith au titre de membre correspondant étranger.

MM. Charles Patrouillard et Vidau sont nommés à l'unanimité membres correspondants nationaux, et MM. Vasquez et

Griffith sont nommés aussi à l'unanimité membres correspondants étrangers.

La séance est levée à quatre heures.

REVUE MÉDICALE.

De l'action qu'exercent les acides phosphoriques monohydraté et trihydraté sur la coagulation du sang ; par M. Oré.

Première expérience. — Le 10 novembre, sur un jeune chien du poids de 8 kilogrammes environ, j'ai injecté, par la veine crurale droite, 5 grammes d'une solution d'acide monohydraté au 1/7, ajoutés a 600 grammes d'eau distillée : 50 grammes ont pénétré.

Le 16 novembre, je voulus me rendre compte de l'état des globules sanguins. Pour cela, je fis à la cuisse droite du chien une piqûre avec la pointe d'un scalpel, et je portai une goutte de sang sous le champ du microscope (objectif n° 6, oculaire n° 2). Ces globules ont conservé leur couleur normale ainsi que leur forme; quelques-uns, cependant, sont un peu plus allongés et ont cessé d'être circulaires. A l'aide de l'appareil de M. Malassez, j'ai cherché à apprécier le nombre des globules : je suis arrivé à ce résultat, que le nombre des globules contenus dans un millimètre cube de sang pur s'élevait à 2,728,000.

Avant de sacrifier l'animal, j'ai piqué la veine crurale gauche et j'ai recueilli du sang : 1° dans un vase contenant de l'acide phosphorique monohydraté dans les proportions indiquées précédemment ; 2° dans un vase contenant de l'acide trihydraté. Dès que le sang s'est trouvé en contact avec le premier, il s'est pris en bouillie ; avec le second, il n'a offert aucune trace de coagulation.

J'ai alors sacrifié l'animal, par la piqûre du bulbe rachidien. Dans la cavité thoracique, les poumons sont rosés ; les cardiaques ne contiennent pas *le moindre caillot ;* l'endocarde ne présente aucune altération; les veines caves contiennent du

sang tout à fait *liquide ;* l'urine, très-limpide, n'offre pas la moindre trace d'albumine ou de sucre.

Cette expérience, répétée sur un autre chien, a donné absolument le même résultat.

Remarques de M. Personne au sujet des communications de M. Oré.

M. Personne ne partage pas l'opinion de M. Oré. Il a inséré dans le n° 48 de la *Gazette hebdomadaire de médecine et de chirurgie* quelques remarques critiques que nous croyons utile de reproduire.

Ces expériences, dit M. Personne, ont-elles réellement toute la valeur que M. Oré paraît leur attribuer? Commençons par les quatre premières (1). Qu'est-ce que du *vinaigre concentré* que M. Oré a employé? Le vinaigre renferme de 6 à 7 p. 100 d'acide acétique monohydraté; or, en prenant la troisième expérience, dans laquelle il a été injecté 20 grammes de ce vinaigre concentré, ces 20 grammes de vinaigre représentent 1^{gr},20 *d'acide acétique monohydraté très-étendu d'eau.* Nous pouvons affirmer sans crainte que M. Oré *aurait pu injecter ce vinaigre sans l'étendre d'eau, car l'acide acétique ne coagule pas l'albumine.* S'il s'était rappelé cette action de l'acide acétique sur l'albumine, il n'aurait certainement pas fait ces expériences.

Quant aux acides minéraux, on remarque que les animaux auxquels ils ont été injectés ont éprouvé des accidents, légers, il est vrai ; mais tous les ont eus à des degrés plus au moins forts. C'est qu'en effet, à part l'acide phosphorique, les trois autres jouissent de la propriété de coaguler l'albumine. Mais cette coagulation de l'albumine par ces acides n'a lieu que parce qu'ils s'emparent de l'alcali, qui rend l'albumine soluble. Si donc, à mesure que le sang a perdu une petite quantité de son alcalinité, il peut la reprendre, la rétablir, il n'y aura pas de coagulation sensible. C'est ce qui est arrivé dans les expériences de M. Oré, qui aurait dû les décrire avec un peu

(1) Voir ce recueil, t. XXII, p. 444.

plus de détails et de précision. On voit en somme, par le calcul, que l'expérimentateur a injecté les quantités suivantes : acide sulfurique, 1gr,80; acide nitrique, 1gr,533 ; acide chlorhydrique, 1gr,25, quantités qui peuvent saturer des quantités de soude de 1gr,14, 0gr,758, 1gr,533. M. Oré croit-il que ces quantités d'acides, ainsi étendus, pourraient coaguler 1 kilogramme de sang placé dans un vase, à l'air, en lui enlevant son alcalinité ? C'est une expérience qu'il aurait dû faire, en employant le même temps que pour les injections. Mais en opérant sur l'animal vivant, les conditions ne sont plus les mêmes : pendant les trente secondes nécessaires à faire l'injection, la circulation a accompli son cycle ; le sang a parcouru toute l'économie, où il a puisé de nouvel alcali pour remplacer celui qui a été saturé par l'acide pendant l'expérience ; si bien qu'on peut affirmer que M. Oré a toujours opéré sur une quantité au moins double du sang contenu dans les animaux sur lesquels il a expérimenté.

Ceci établi, arrivons au second point de la question. Était-il besoin de faire ces expériences pour arriver au but que se proposait M. Oré, *de pouvoir* dissoudre à l'aide des acides des substances insolubles destinées aux injections intraveineuses ? Nous ne voyons guère d'analogie entre les expériences faites avec les acides et celles qu'il se propose de faire. Que représente, en effet, une pareille dissolution ? Cela ne peut être qu'une combinaison chimique, un sel. Or, on sait que dans tous les sels les propriétés primitives des corps sont, sinon tout à fait détruites, du moins diminuées dans une très-forte proportion : c'est ainsi que la potasse et l'acide sulfurique, corps tous les deux très-caustiques isolément, fournissent par leur union, par leur combinaison, un corps complétement inoffensif sur nos tissus. Partant de là, si M. Oré veut se donner la satisfaction de vérifier l'action physiologique de la magnésie, de l'oxyde de zinc, etc., ou bien de la quinine, etc., par exemple, il ne lui sera pas nécessaire de dissoudre préalablement ces corps dans un acide, il n'aura qu'à prendre les sels de ces bases, sans se soucier de l'action plus ou moins coagulante que les acides peuvent avoir sur le sang.

Quant à l'emploi de l'alcool comme dissolvant dans ces

circonstances, il n'offre pas plus d'intérêt que celui des acides.

Pour M. Personne, les dernières expériences de M. Oré ne présentent pas plus de valeur que les premières.

Examinant l'injection de l'acide phosphorique monohydraté, le seul qui coagule l'albumine, il trouve que M. Oré n'a réellement injecté dans la veine crurale que $0^{gr},058$ d'acide. On peut affirmer, ajoute-t-il, que cette petite quantité d'acide, aussi étendue d'eau, ajoutée en très-faibles quantités à la fois dans plus de 1 kilogramme de sang, ne le coagulera pas, bien que cet acide phosphorique monohydraté coagule l'albumine.

Cependant M. Oré coagule ce même sang de chien en le faisant tomber dans cette même solution d'acide phosphorique placée dans un vase à l'air libre. Mais dans le cas de l'injection, le liquide injecté n'entre dans le sang qu'en quantité infinitésimale à la fois; dans la seconde expérience, au contraire, le sang tombant dans l'acide se trouve tout de suite en contact d'une quantité d'acide capable d'en opérer la coagulation, car l'acide est ici en trop grande quantité à la fois.

M. Personne pense donc que les dernières expériences de M. Oré ne sont pas plus probantes que les premières.

Cas de fermentation intrastomacale avec proportion de gaz brûlant avec une flamme jaune; par M. A. Ewald (1).

Carius et Popoff (*Berl. klin. Wochens.*, 1870, n° 38) ont chacun publié un cas d'éructation gazeuse brûlant avec une flamme bleue (hydrogène). Mais jusqu'ici il n'existait pas d'observation d'éructation de gaz donnant une flamme jaune (hydrocarbures). Frerichs fut consulté par un malade souffrant de gastrite chronique et qui, venant à allumer un cigare au moment même où il exhalait du gaz par la bouche, fut bien étonné de voir ce gaz s'allumer et brûler avec une flamme jaune. Il répétait volontiers cette expérience en ayant soin, pour ne pas brûler sa barbe, de faire passer le gaz à travers un cylindre de papier enroulé. Ewald recueillit une

(1) *Reichert. u. Du Bois Reymond's Arch.*, 1874, n° 2, p. 217-233. *Revue des sciences médicales.*

certaine quantité de gaz stomacal à l'aide de la pompe de Kussmaul adaptée à une pompe à mercure et procéda à son analyse qualitative et quantitative. Ce gaz se composait d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, d'acide carbonique, et enfin d'une portion assez notable (jusqu'à 10 p. 100) de gaz des marais (CH^4). C'est la première fois que l'on constate l'existence de ce produit dans les gaz stomacaux. Magendie et Chevreul, Vauquelin, Leuret et Lassaigne, Chevillot avaient signalé la présence d'hydrocarbures dans les gaz de l'intestin grêle et surtout du gros intestin et avaient admis que par régurgitation ils pouvaient passer dans l'estomac; mais cette migration a été niée par Planer et Ruge. Dans le cas en question, c'est bien dans l'estomac que se formaient les hydrocarbures. Les tentatives réitérées par l'auteur pour obtenir artificiellement des hydrocarbures en faisant fermenter dans une étuve un mélange de viande, de fécule, de suc gastrique altéré et de mucus n'ont pas réussi; il se dégagea de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'acide carbonique, mais point d'hydrocarbures.

Extrait d'un rapport fait au Conseil d'hygiène publique; par M. Poggiale.

(Suite.) (1)

2° L'insalubrité de la Bièvre étant reconnue, il importe de rechercher les moyens les plus convenables de l'assainir.

Et d'abord, peut-on interdire aux industriels de laisser couler dans la rivière les eaux infectes et des matières nuisibles, conformément aux ordonnances royales de 1669 et 1777? M. Poggiale pense que l'exécution d'une pareille mesure serait impossible : partout les eaux industrielles et ménagères s'écoulent dans les rivières, et la législation lui semble véritablement impuissante en présence de la nécessité absolue de se débarrasser des eaux provenant des opérations industrielles. Quelques précautions que l'on prenne, quelle que soit la surveillance

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. XXIII, p. 66.

exercée par les agents de la préfecture de police, on ne peut en définitive éviter que les eaux fétides, chargées de matières organiques, soient versées dans la rivière. Pourrait-on d'ailleurs interdire l'écoulement dans la Bièvre des eaux ménagères, des eaux sales et savonneuses provenant du blanchissage du linge? Évidemment non. Ce premier moyen est donc impraticable.

Pourrait-on éloigner des bords de la Bièvre les industries reconnues insalubres, telles que les tanneries, les mégisseries, les féculeries et les teintureries, comme on le fit sous Louis XIV, pour les usines établies sur les rives de la Seine? Il faudrait pour cela une nouvelle loi, mais nos mœurs, le respect de la propriété, ainsi que nos principes de législation, paraissent peu favorables à une mesure aussi radicale.

3° Parmi les moyens les plus certains d'assainir la Bièvre, on doit mettre en première ligne le curage, la canalisation et la transformation de cette rivière en égout couvert. Je vais examiner successivement ces trois questions.

Curage. — Le curage de la Bièvre se fait tous les ans, au mois d'août, dans le département de la Seine, conformément à l'article 41 de l'arrêt du conseil d'État, du 26 février 1732, et d'un arrêté des consuls, du 25 vendémiaire an IX (17 octobre 1800). Le préfet de police, par suite de cet arrêté, a prescrit, par une ordonnance du 26 messidor an X (15 juillet 1802), de donner à l'entreprise le curage de la Bièvre et de ses affluents, sans que les propriétaires riverains puissent s'immiscer dans ce travail, même le long de leurs propriétés. Cette ordonnance, qui est encore en vigueur, déclare dans ses considérants que ce curage n'a jamais été bien fait par les propriétaires, et qu'il importe qu'il soit exécuté par des ouvriers habitués à ce travail. C'était là certainement une excellente mesure; cependant on a souvent constaté depuis que l'opération du curage laissait à désirer, que les plaintes des habitants se renouvelaient fréquemment, et que les boues déposées sur les bords étaient entraînées par les pluies dans la rivière.

M. Poggiale pense qu'il est indispensable d'opérer des curages plus fréquents, mais pour cela il faut canaliser la Bièvre en transformant son lit en cuvette maçonnée jusqu'à Cachan.

On pourra alors effectuer le curage par des chasses faites à l'aide d'un bateau-vanne, comme dans les égouts de Paris.

Canalisation. — Il ne peut y avoir aucun doute sur les avantages de la canalisation de la Bièvre; aussi, depuis la fin du siècle dernier, les hygiénistes et l'administration se sont-ils vivement préoccupés de cette importante question. Hallé, dans un mémoire publié en 1790, conseillait :

1° De combler tous les bassins et les canaux latéraux et d'en faire refluer les eaux dans la Bièvre;

2° De disposer le lit de la rivière de manière à rendre l'écoulement des eaux plus uniforme et plus rapide.

On fit alors quelques travaux, mais les résultats obtenus étant insuffisants, Parent-Duchâtelet et Pavet de Courteille reprirent, en 1822, la question soulevée par Hallé. Ils développèrent, dans un excellent travail soumis à l'appréciation de l'Académie de médecine, les propositions de ce savant observateur. La canalisation complète, entre la Seine et le boulevard d'Italie, ne s'accomplit que de 1840 à 1847; la Bièvre fut ainsi canalisée dans un parcours d'environ 4 kilomètres; mais, depuis cette époque, l'enceinte de Paris a éte reculée jusqu'à Gentilly, et aucune amélioration n'a été apportée dans la partie de la rivière qui est située entre le boulevard d'Italie et l'enceinte continue, et qui a à peu près deux kilomètres d'étendue. Il est donc très-désirable qu'on poursuive la canalisation non-seulement de ce boulevard aux fortifications, mais aussi jusqu'à Cachan, où les eaux sont déjà chargées de produits infects.

M. Poggiale demande donc que l'on supprime la rivière morte à partir de Gentilly, que le lit de la rivière vive soit dallé et que les deux rives soient revêtues de maçonneries. Les curages seraient ainsi plus prompts et plus faciles; les surfaces étant unies, la canalisation permettrait de donner une chasse plus énergique aux matières amoncelées dans le lit et sur les bords de la rivière. Ces avantages sont tellement évidents qu'il semble inutile d'insister.

La Bièvre transformée en égout couvert.— Il faut reconnaître cependant que par la canalisation on n'obtiendrait pas une désinfection complète de la rivière et que ce travail, qui exigerait une dépense considérable, ne mettrait pas un terme aux plaintes

des riverains depuis Cachan jusqu'à la Seine; M. Poggiale rappelle, comme preuve de ce qu'il avance, que les habitants des quartiers Saint-Marceau et du jardin des plantes, où la Bièvre est pourtant canalisée et même en partie couverte, se plaignent de la mauvaise odeur plus énergiquement encore que ceux de Gentilly, d'Arcueil et de Cachan. La canalisation seule ne suffit donc pas; pour que les travaux soient irréprochables et la dépense utilement employée, il est nécessaire que la Bièvre, qui n'est du reste qu'un égout à ciel ouvert et le plus infect des égouts, soit couverte d'une voûte, comme tous les égouts de Paris. Alors seulement les quartiers qu'elle traverse seront assainis et l'infection disparaîtra. La Bièvre, convertie en égout, recevrait les eaux industrielles et ménagères sans nuire en aucune façon à la santé des habitants; les eaux si sales et si infectes de cette rivière seraient remplacées avec avantage par l'eau de Seine ou de l'Ourcq pour les opérations industrielles. On a constaté d'ailleurs qu'un grand nombre d'usines sont déjà pourvues d'une concession d'eau.

A l'extérieur de Paris, la Bièvre étant particulièrement infectée par les eaux ménagères et par les blanchisseries de Cachan, d'Arcueil et de Gentilly, les ingénieurs du département proposent de construire sur la rive gauche un égout latéral unique et de desservir la rive droite par quelques branchements transversaux.

A l'intérieur de Paris, la solution complète devrait se composer de deux parties :

1° Construction selon le tracé le plus direct et, par conséquent, avec la plus forte pente possible d'un égout suffisant pour débiter la Bièvre même en temps de crue;

2° Construction sur le tracé du lit naturel d'un égout du type le plus restreint, partout du moins où le lit n'est pas encore canalisé. La partie canalisée serait voûtée.

Le premier égout, qui ne soulève aucune question d'indemnité, devrait être construit en même temps que l'égout départemental. Le jour où le cours actuel de la Bièvre serait supprimé, l'égout recevrait la rivière elle-même.

En résumé, il est permis de déduire les conclusions sui-

vantes des recherches que M. Poggiale a faites sur le cours de la Bièvre :

1° Les eaux de la Bièvre, généralement assez claires et inodores dans le département de Seine-et-Oise, deviennent de plus en plus troubles et infectes depuis Antony jusqu'à l'égout collecteur. Elles dégagent, surtout pendant les chaleurs de l'été, des gaz d'une odeur intolérable. Les herbes vertes, abondantes jusqu'à Antony, disparaissent complétement au-dessous de cette localité.

2° Les gaz qui se dégagent de l'eau renferment près de 6 p. 100 d'acide sulfhydrique. Depuis Cachan l'eau est entièrement dépouillée d'oxygène et renferme, au contraire, une proportion notable d'ammoniaque.

3° Les émanations de la Bièvre exercent une influence fâcheuse sur la santé des riverains, ou sont au moins pour tous une cause grave d'incommodité.

4° L'infection de la Bièvre est due, d'une part, aux établissements classés, aux buanderies de Cachan, d'Arcueil et de Gentilly; d'autre part, aux égouts et aux eaux ménagères des communes et du XIII° arrondissement.

5° On ne saurait empêcher les industriels de faire écouler les eaux infectes dans la rivière. Les conditions qu'on leur impose sont le plus souvent insuffisantes ou mal exécutées, malgré la surveillance des agents de la préfecture de police.

6° Il importe d'exercer une surveillance active sur les barrages et sur tout le cours de la Bièvre, et de veiller à la conservation des eaux.

7° Il est très-désirable que le curage soit effectué au moins deux ou trois fois par an, jusqu'à l'égout collecteur, par des chasses, comme dans les égouts de Paris. Il est nécessaire, en attendant, d'interdire le dépôt des produits du curage sur les propriétés riveraines.

8° Il importe de combler la rivière morte à partir de Gentilly, ainsi que les marais de la Glacière, de poursuivre la canalisation de la Bièvre, depuis le boulevard d'Italie jusqu'à Cachan, et de lui donner une pente rapide.

9° Pour assainir complétement les bords de la Bièvre, il est indispensable que cette rivière, qui n'est qu'un égout à ciel

ouvert, soit couverte d'une voûte, comme tous les égouts de Paris.

ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES (1).

(Suite) (1).

IV. M. Pesier, professeur de chimie à Valenciennes, entretient la section de procédés qui permettent de retirer des salins de betteraves des potasses ne renfermant que de très-faibles quantités de soude, quantités qui peuvent être réduites, à 2, 5 p. 100. Ces procédés, déjà publiés par l'auteur, exigent particulièrement que la *fonte* soit pratiquée sans *ébullition* et que les degrés de concentration des lessives, aux diverses phases du travail, soient rigoureusement observées.

M. Pesier rappelle encore les méthodes de dosage de la soude dans les potasses, et recommande que la quantité de base (soude) soit déterminée directement et non pas par différence, comme cela se fait d'ordinaire. La soude peut être séparée à l'aide de l'acide perchlorique, comme le fait M. Schlœsing et comme l'auteur lui-même le pratique depuis 1840.

M. Pesier fait remarquer, en terminant, que le *natromètre* fournit des indications assez exactes sur la teneur en soude des potasses, à la condition toutefois d'employer le sulfate de potasse pur, en poudre fine, pour faire les solutions saturées.

V. M. Flourens présente une table de solubilité du sucre à différentes températures, et une autre de l'ébullition des sirops de sucre pur à différents degrés de concentration. Il constate que la solubilité du sucre croît très-lentement avec la température entre zéro et 30°, et plus rapidement, mais régulièrement, de 30 à 100°. De ces observations, M. Flourens conclut que dans les fabriques de sucre candi on

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, p. 47.

n'a aucun intérêt à baisser au-dessous de 25° la température des étuves, attendu que les sirops restent toujours légèrement sursaturés.

D'après M. Flourens, les tables de Putroni, publiées encore dans les derniers ouvrages sur la fabrication du sucre, sont inexactes. La masse cuite ordinaire, pour le candi blanc, bout à 109 ou 110°, et correspond à un sirop saturé à 87°. On constate, dans la pratique, que la cristallisation ne commence qu'à 70 ou 80°.

Terminant sa communication, M. Flourens fait observer qu'il se produit d'autant plus de sucre incristallisable, pendant la cristallisation, que la masse cuite en contient déjà une plus grande proportion.

VI. M. Alfred Renouard fils, ingénieur à Lille, expose devant la section une méthode chimique de désagrégation des lins par l'emploi successif du carbonate de soude et de l'acide sulfurique.

Pour bien comprendre la méthode de désagrégation des lins, mise en pratique par M. Renouard, il serait indispensable d'entrer dans des détails nombreux, que le lecteur trouvera dans le mémoire qui sera publié dans les Comptes rendus de l'Association.

VII. M. Béchamp fait devant la section les communications suivantes :

1° *Sur les états allotropiques de la fécule.* — Se reportant aux connaissances que l'on possède sur le sujet de sa communication, M. Béchamp fait observer que l'histoire chimique de la fécule a été obscurcie dans ces derniers temps. Ainsi M. Naezoli a été jusqu'à émettre l'opinion que la fécule est formée de cellulose et d'une matière qu'il nomme *granulose*, et qui seule serait colorable en bleu par l'iode. Dans des ouvrages récents, on trouve encore reproduite une vieille erreur de Schleider, à savoir : la conversion de la cellulose en amidon sous l'influence de l'acide sulfurique. M. Béchamp rappelle qu'il y a longtemps il a démontré que la cellulose et sa modification soluble sont également inactives, tandis que la fécule et ses modifications sont dextrogyres, avec un pouvoir rotatoire très-grand.

Quant aux granules de fécule et d'amidon, le travail de M. Béchamp démontre qu'indépendamment d'une petite quantité de matière azotée, ils ne sont formés que d'une seule substance, la *matière amylacée*, dont le pouvoir rotatoire, à droite, est de 211 à 212°. Pour ce qui concerne des particularités signalées par certains expérimentateurs, elles tiennent à ce que la fécule peut se présenter à nous sous divers états allotropiques, dans lesquels les propriétés ordinaires sont voilées. M. Béchamp a fait connaître cinq de ces états qu'il désigne par des lettres grecques α, β, γ, δ, ε. La *fécule* α est l'état sous lequel la matière amylacée existe en majeure partie dans les granules de fécule de pomme de terre. La *fécule* γ est l'état de la fécule inattaquable par la diastase et non directement colorable en bleu par l'iode : c'est cet état que l'on a pris pour de la cellulose. La *fécule* ε est l'état sous lequel la fécule est devenue définitivement soluble dans l'eau froide et que l'auteur avait depuis longtemps fait connaître sous le nom de *fécule soluble*.

Tous ces produits ont le même pouvoir rotatoire, et M. Béchamp fait connaître le moyen indirect qui lui a permis de déterminer ce pouvoir pour les états allotropiques insolubles de la fécule.

2° *Sur les dextrines.* — Depuis les recherches de Biot, Payen et Persoz, les auteurs n'admettent l'existence que d'une seule dextrine.

Ils ont confondu sous ce nom plusieurs substances différentes, même la fécule soluble. M. Béchamp fait voir qu'après la fécule soluble, d'autres modificatons de la matière amylacée peuvent être produites sous l'influence des mêmes agents transformateurs, acides ou diastase, et dont le pouvoir rotatoire, inférieur à celui de la fécule, est compris entre 202 et 120° à droite. Il n'a pu isoler, à l'état de pureté, que les deux termes extrêmes.

Les dextrines sont toujours solubles; elles diffèrent de la fécule soluble par leur pouvoir rotatoire, et en ce qu'elles ne sont pas précipitées par l'eau de baryte. Elles réduisent le réactif cupropotassique, mais à une température plus élevée que la glycose, caractère qui les distingue encore de la fécule

soluble; enfin, elles ne sont pas fermentescibles par la levûre de bière. Comme la fécule, mais plus difficilement, elles sont saccharifiables par la diastase.

M. Musculus avait cru démontrer que la fécule se dédoublait en deux équivalents de dextrine et un équivalent de glycose, sous l'influence de la diastase, mais que cette zymase est incapable de saccharifier la dextrine. L'ensemble du travail de M. Béchamp montre quelle est la cause de l'erreur de M. Musculus.

VIII. M. Balard, à l'occasion de la communication de M. Pesier, décrit une méthode d'analyse qui permet d'essayer rapidement les soudes et les potasses avec une approximation suffisante. Que l'on s'imagine un mélange complexe, tel que celui des sels des eaux mères des salines, mélange contenant : sulfates et chlorures de potassium, de sodium, de magnésium; M. Balard traite un pareil mélange de la manière suivante :

1° *Par du chlorure de baryum.* — Un excès de chlorure de baryum ajouté au mélange, et convenablement chauffé, produit la décomposition de tous les sulfates, dont l'acide est éliminé à l'état de sulfate de baryum insoluble et dont les bases, converties en chlorures, restent dans la solution. Par filtration, on sépare le sulfate de baryum et l'on obtient une solution renfermant : chlorures : de potassium, de sodium, de magnésium; plus : chlorure de baryum, employé en excès. Ce mélange est traité :

2° *Par de l'eau de baryte.*— Un excès d'eau de baryte dans ce mélange produit la décomposition du chlorure de magnésium, avec précipitation de magnésie et production de chlorure de baryum soluble. On filtre, et le liquide filtré renfermera alors : chlorures de potassium, de sodium, de baryum : plus eau de baryte que l'on a dû employer en excès.

Cette nouvelle solution est traitée :

3° *Par du carbonate neutre d'ammoniaque.*— Un excès de carbonate d'ammoniaque précipite, à l'état de carbonate, le baryum du chlorure et de l'hydrate, en même temps qu'il se

forme du chlorhydrate d'ammoniaque, et qu'il se dégage de l'ammoniaque :

$$Ba''Cl^2 + Ba'' <^{OH}_{OH} + 2\left[CO <^{OAzH^4}_{O.AzH^4}\right]$$
$$= 2(Ba''CO^3) + 2(AzH^3HCl) + 2AzH^3 + H^2O.$$

On filtre. La solution filtrée renferme maintenant :

Chlorures de potassium, de sodium, d'ammonium; plus un peu de carbonate d'ammoniaque.

Arrivé à cette phase de l'analyse, on évapore à sec et l'on fond pour chasser les sels ammoniacaux. Le résidu est constitué par un mélange de : chlorures de potassium et de sodium :

Soit p, son poids, V étant le volume d'eaux mères employées.

Il s'agit maintenant de déterminer les quantités respectives des deux chlorures.

Dosage du chlore. — Le mélange de chlorures étant dissous, on y ajoute quelques gouttes de chromate de potassium et l'on précipite tout le chlore par du nitrate d'argent. La quantité de Cl étant connue, on en déduit celle du chlorure de sodium et l'on aura la valeur du rapport entre les quantités de NaCl et KCl.

Dosage de l'acide sulfurique. — On prendra un égal volume V de la solution et l'on y précipitera tout l'acide sulfurique au moyen d'une solution titrée d'hydrate de baryte.

M. Balard mentionne une autre méthode de dosage de cet acide, que l'on peut précipiter par du nitrate de plomb. Pour employer cette méthode il faut que la solution renferme peu de chlore. On opère alors en ajoutant préalablement à la solution quelques gouttes d'iodure de potassium, qui, ici, joue le même rôle que le chromate de potassium dans le procédé de dosage volumétrique du chlorure par le nitrate d'argent. Il se produit des traces de précipité jaune de PbI^2, après que tout l'acide sulfurique a été précipité à l'état de sulfate de plomb. La même solution peut, d'ailleurs, servir pour le dosage du chlore et celui de l'acide sulfurique; mais il faut d'abord éliminer le chlore en le dosant le premier.

Dosage de la magnésie. — On prend un volume V de la solution qui renferme la magnésie et l'on divise ce volume en deux parties égales. La moitié de ce volume de solution magnésienne

est traitée par un volume d'une solution diluée, mais titrée, de potasse ou de soude. Le mélange qui en résulte est neutre ou alcalin. Il est bon de le rendre d'abord alcalin et de le neutraliser ensuite avec de la solution magnésienne. Il y aura une quantité de magnésie équivalente à la potasse ou à la soude ajoutée.

Dosage de la potasse. — On dose la potasse soit par le sulfate d'alumine, soit par le chlorure de platine.

Séance publique annuelle de l'Académie des sciences. — M. Frémy, président, prononce une allocution dans laquelle il fait ressortir l'importance des concours de l'Académie, en passant en revue les donations dont elle dispose et en résumant quelques-uns des travaux qu'elle a couronnés cette année. Nous donnons ci-après le passage concernant le prix Jecker :

Le docteur Jecker, qui était d'origine bernoise, en souvenir de l'instruction qu'il avait reçue en France, a légué à l'Académie, par testament du 13 mars 1851, une somme importante, destinée à récompenser les grandes découvertes de la Chimie organique.

La valeur de ce prix est de 5,000 fr.

Sur la liste des savants qui ont obtenu jusqu'à présent le prix Jecker, on trouve les noms des chimistes français et étrangers qui ont le plus contribué aux progrès de la Chimie organique, de cette science déjà si avancée et pourtant si jeune encore, puisque ses fondateurs sont parmi vous.

Les chimistes que vous avez couronnés sont ceux qui, prenant pour base de leurs travaux les découvertes fondamentales de notre éminent secrétaire perpétuel, *sur les substitutions*, nous ont appris comment on peut classer scientifiquement les corps organiques en étudiant leurs dédoublements et en déterminant leur constitution moléculaire.

Ils ont donné à la *synthèse organique* ce développement prévu, qui nous permet aujourd'hui de reproduire, dans le laboratoire, presque tous les corps que l'organisme a créés.

Si la synthèse chimique est limitée par l'organisation et la

vie, elle montre comment on peut former artificiellement les acides et les sucres contenus dans les fruits, les corps gras et les huiles essentielles.

Avec du charbon, de l'hydrogène et de l'eau, elle engendre de l'alcool identique à celui que l'on retire du vin; avec du goudron de houille, elle forme des matières colorantes, dont l'éclat dépasse celui de nos plus belles fleurs; avec de l'ammoniaque, elle produit des alcalis organiques qui ont une telle ressemblance avec ceux que l'on retire du quinquina et de l'opium, qu'il est permis de croire que les chimistes parviendront bientôt à engendrer ces corps artificiellement.

Il faut donc, avec la synthèse chimique, s'attendre à toutes les surprises. Ne vient-elle pas de donner à l'industrie ces principes colorants qui existent dans la garance? Elle les produit même avec une telle économie que ce n'est plus la végétation, mais bien les goudrons qui les fournissent aujourd'hui à la teinture.

Si je rappelle ici toutes ces conquêtes de la Chimie organique dues à plusieurs de nos confrères, c'est qu'elles se rapportent aux principaux travaux qui nous ont fait donner, cette année, le prix Jecker à M. Édouard Grimaux.

Lui aussi a fait usage des méthodes les plus délicates de la synthèse pour produire artificiellement soit des huiles essentielles, comme l'huile d'amandes amères, soit des corps azotés appartenant à la Chimie animale.

PRIX DÉCERNÉS. — *Grand prix de médecine et chirurgie* (10,000 fr.). — A M. le docteur Onimus.

Prix de physiologie expérimentale. — A M. Faivre, doyen de la Faculté des sciences de Lyon.

Prix pour les arts insalubres. — A M. Denairouze.

Grand prix des sciences physiques. — A M. Kunckel.

Prix Chaussier. — 5,000 fr. à notre éminent collaborateur M. le docteur Gubler, pour un livre qui a pour titre : *Histoire de l'action physiologique et des effets thérapeutiques des médicaments inscrits dans la pharmacopée française ;* — 2,000 fr. à M. le docteur Legrand du Saulle; — 2,000 fr. à MM. Bergeron et l'Hôte; — 1,000 fr. à M. le docteur Manuel.

Prix Barbier. — A M. Rigaud. — Deux encouragements de 1,500 fr. à MM. Alb. Robin et Hardy, pour leur travaux sur le Jaborandi.

Prix Jecker (chimie organique). — A M. Grimaux.

Prix Lacaze (physique). — A M. Mascart.

Prix Lacaze (chimie). — A M. Favre, doyen de la Faculté des sciences de Marseille.

Prix Lacaze (physiologie). — A M. le professeur Chauveau.

Prix biennal de 20,000 fr. — A M. Bert.

Prix Desmazières. — A MM. Bescherelle et Fournier.

Programme des prix proposés. (Voir les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, n° 26, 27 décembre 1875, page 1360.)

CHRONIQUE SCIENTIFIQUE.

M. Péligot est élu vice-président de l'Académie des sciences pour l'année 1876.

Facultés des sciences. — MM. Moquin-Tandon et Lemonnier sont chargés du cours de botanique et de zoologie, le premier, à la Faculté des sciences de Besançon; le deuxième, à celle de Poitiers.

M. Aubergier, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Clermont, est autorisé à se faire remplacer par M. Truchot, docteur ès sciences.

Le Conseil municipal de Paris a adopté un rapport du Dr Level pour remplacer, dans la distribution des médicaments dans les bureaux de bienfaisance, les sœurs par les pharmaciens.

Le Conseil municipal de Paris a voté une subvention de 100,000 fr. à la Faculté de médecine, de 75,000 fr. à la Faculté des sciences, de 75,000 fr. à l'École de pharmacie, de 50,000 fr. à l'École des hautes études.

Par décret en date du 11 janvier 1876, l'École supérieure de

pharmacie de Nancy cesse d'être administrée par le doyen de la Faculté de médecine établie dans cette ville, et forme un établissement distinct.

Sont nommés dans la *Légion d'honneur*, au *grade d'officier*, M. Landreau, pharmacien principal; au *grade de chevalier*, M. Delcusse, pharmacien-major de 1re classe.

Sont nommés pharmaciens-majors de première classe MM. Rouchette et Péhéa..

Cour d'appel de Bastia. — Un pharmacien, à titre étranger, autorisé par le Gouvernement français à s'établir dans une localité où il n'existe pas d'autres pharmaciens, n'a pas le droit d'aller s'établir dans une autre localité où tient officine un pharmacien pourvu d'un diplôme français.

BIBLIOGRAPHIE.

Tratado de farmacia operatoria o sea farmacia esperimental; par le Dr Raimundo Fors y Cornet, professeur de pharmacie au collége national de Barcelone. — Deuxième édition considérablement augmentée, par M. Prats-Grau. Barcelone, 1875.

Le **Year-book of Pharmacy**, publié tout récemment, résume les progrès accomplis dans les sciences pharmaceutiques du 1er juillet 1874 au 30 juin 1875. Son comité de rédaction, dont le secrétaire est M. le professeur Attfield, n'a rien négligé pour rendre aussi complet que possible le recueil scientifique de *British Pharmaceutical Conference*. Un beau volume in-8° de plus de 700 pages. London, J. et A. Churchill.

Analyse chimique de quelques drogues actives et de leurs préparations pharmaceutiques, par M. le professeur G. Dragendorff, de Dorpat; traduit de l'allemand par M. le docteur J. Morel, professeur à l'École de chimie industrielle de Gand. Les méthodes étudiées dans ce livre intéressant s'ap-

pliquent aux substances suivantes : aconit, belladone, stramoine, jusquiame, opium, ciguë, tabac, colchique, noix vomique, fève Saint-Ignace, ipécacuanha, aloès, chélidoine, cantharides, guarana, thé et café. Des extraits de cet ouvrage ont paru dans le *Journal de pharmacie et de chimie*. In-8° de 125 pages. A. Sand, librairie Clemm ; à Paris, librairie Savy.

C. M.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

L'asa-fœtida sur le marché de Bombay; par M. W. DYMOCK (1).—On en distingue trois sortes principales, comprenant diverses variétés dues le plus souvent à des falsifications.

1. La sorte Abushaheree Hing arrive des ports du golfe Persique, principalement d'Abushaher et de Bunder Abbas ; elle est produite dans le Khorasan et le Kirman par le *Ferula alliacea* de Boissier. M. Dymock, professeur de matière médicale à Bombay, a reçu de Yezd des échantillons de la plante avec la résine adhérente; il en a adressé des spécimens ou des graines aux divers jardins botaniques de l'Europe. La plante atteint 4 pieds et demi de hauteur. Des racines provenant de plantes qui n'avaient pas encore fleuri sont arrivées à Bombay dans un parfait état de fraîcheur; elles ont donné un suc laiteux, épais, qui s'est concrété dans l'espace d'un à deux jours en un enduit brun et transparent. Cette drogue est celle que l'on vend à Bombay sous le nom de Hing; les autres sont désignées sous celui d'Hingra.

Le Hing arrive à Bombay cousu dans une peau, sous la forme d'un ballot plat oblong ou dans des caisses de bois. Tout récent, il est mou comme la thériaque, brun pâle comme une olive, et de pure odeur d'ail; il contient son volume de fragments de racines. Conservé depuis un long temps, il devient ferme, transparent, de couleur jaune brune. Le meilleur Hing coûte à Bombay de 20 à 32 roupies par ballot de 40 livres anglaises (la livre = 373 grammes).

(1) *American Journ. of Pharm.*, d'après *Pharmac. Journal* de mai 1875.

2. Le Kandaharee Hing est beaucoup plus rare ; il est expédié de Kandahar dans des sacs en peaux de chèvres, de forme oblongue et irrégulière. Tout récent, il est en morceaux de faible consistance, tout imprégnés d'huile essentielle, de couleur jaune, opalins, et dont l'odeur est à la fois celle de l'ail et du carvi. Vieilli, il est plus ferme et d'un beau jaune d'or ; son parfum affaibli se rapproche davantage de celui des meilleures sortes du commerce européen. En examinant divers ballots, M. Dymock a trouvé des parties restées opalines et molles et d'autres devenues opaques, souvent sur le même fragment.

On ne vend pas le Kandaharee Hing dans les boutiques, sans doute à cause de sa rareté ; il coûte le double de l'espèce précédente et l'on ne parvient pas toujours à s'en procurer; la partie riche des peuples du nord de l'Inde le recherche comme condiment.

3. L'Hingra ou asa-fœtida du commerce européen arrive abondamment à Bombay du sud de la Perse et de l'Afghanistan. L'Hingra est en larmes plus ou moins agglutinées, ou en masses molles, blanches et poisseuses, renfermées dans des peaux ou dans des caisses; on l'exporte en Europe, mais la classe pauvre en consomme dans l'Inde une grande partie soit pour l'usage médicinal, soit comme condiment. Les Persans le nomment Anghuzeh-i-Lari; son prix est très-variable, la bonne qualité vaut jusqu'à 10 roupies par 40 livres.

Les produits de l'Afghanistan diffèrent de ceux de la Perse ; les meilleurs échantillons sont en petits pains aplatis ou en larmes, durs, secs, d'un blanc jaunâtre à l'extérieur, à cassure conchoïdale d'un blanc de lait. Le même ballot contient des morceaux opalins, blancs, et d'autres jaunes, humides, souillés de sable, de terre ; à Bombay, on en extrait les larmes et l'on presse le reste pour le livrer au commerce comme marchandise de deuxième qualité. En général, l'Afghan Hingra en ballots couverts de peaux se vend 12 roupies par ballot de 40 livres.

A Bombay, on falsifie l'Hingra avec de la gomme arabique. En Perse et dans l'Afghanistan, on y ajoute surtout de la terre, du gypse ou de la farine.

Sous le nom d'Heera Hing, on vend une drogue retirée des

plus beaux morceaux de l'Abushaheree Hing; ceux-ci sont encore liquides au centre; le peuple les achète pour les frauder, il en extrait la portion liquide et la revend à un prix élevé comme Heera Hing pur. Ce produit a la consistance de la thériaque, il reste transparent en se solidifiant peu à peu.

M. Dymock conclut de l'examen d'un grand nombre de ballots d'Hingra récent que l'asa de Perse est fourni par une plante différente de celle qui donne l'asa d'Afghanistan. L'asa de Perse lui paraît provenir du *Scorodesma fœtidum* et celui de l'Afghanistan du *Narthex* de Falconer.

Recherches cliniques sur le phosphore rouge; par M. J. Ashburton-Thompson (1). — Le phosphore rouge qui a servi dans les expériences de M. Ashburton Thompson avait été dépouillé avec les plus grands soins par M. Postans de toute trace de phosphore ordinaire. Le phosphore rouge a été administré à la dose de 1gr,8, prise trois fois dans la journée pendant 40 jours, puis elle a été réduite à 1gr,3, prise trois fois chaque jour, pendant 30 jours.

La dose de phosphore rouge a été maintenue à 1gr,8 pendant 6 jours dans un cas, pendant 14 jours dans un second cas et pendant 40 jours dans un troisième cas. Une dose de 1gr,3 a été prise trois fois par jour pendant 4 jours dans un cas, pendant 9 jours dans un second cas, pendant 17 jours dans un troisième cas et pendant 30 jours dans un quatrième cas. D'autre part, 0gr,26 de phosphore rouge ont été administrés sous la forme de pilules toutes les quatre heures pendant 9 jours dans un cas, pendant 14 jours dans deux cas. Les autres doses de phosphore amorphe étaient d'abord intimement mélangées avec du sucre, du miel ou de la thériaque.

Trois personnes en parfait état de santé (l'auteur, son frère et M. Postans) se sont d'abord soumises à l'expérimentation. Après quoi, cinq personnes dans un état de débilité marqué, puis quatre malades atteints d'affections aiguës ont ainsi pris du phosphore amorphe pendant un temps plus ou moins long sans éprouver le moindre accident toxique, sans que l'on ait pu

---

(1) *Pharmaceutical Journal*, 1875.

observer chez l'une d'elles un phénomène physiologique ou thérapeutique quelconque ; ce qui confirme ce que l'on savait déjà de l'innocuité du phosphore amorphe.

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Action de l'alcool allylique sur le chloral; par M. Oglialoro (1). — Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte, dans un appareil à reflux, une molécule d'alcool allylique pur (2) sur une molécule de chloral anhydre, les deux corps se combinent avec dégagement de beaucoup de chaleur ; le liquide se colore en rouge cerise, et il suffit de chauffer un peu au bain-marie pour que la réaction soit complète. Le produit, distillé quatre ou cinq fois, bout entre 116 et 116,5 (non corrigé) sous la pression de 760mm ; il est liquide, très-dense, incolore, transparent, a une saveur piquante, et une odeur qui rappelle celle de l'alcool allylique. Il semble s'oxyder au contact de l'air et se colore faiblement en jaune verdâtre. Il se prend dans un mélange réfrigérant en une masse cristalline composée de belles aiguilles blanches fusibles à +20°,5, qui se dissolvent peu à peu dans l'eau sans se décomposer, et qui sont solubles dans l'alcool et dans l'éther. Traité par une solution de potasse, il donne du chloroforme ; il se combine avec une molécule de brome et donne un liquide visqueux, d'une belle couleur ambrée, ne cristallisant pas par le froid, mais qui devient tellement dense qu'il peut renverser le vase qui le contient.

Ce composé est attaqué avec violence par le perchlorure de phosphore ; il donne lieu à un dégagement abondant d'acide

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. IV, p. 463.

(2) Cet alcool est incolore, d'une odeur et d'une saveur brûlantes. On l'obtient en traitant l'iodure d'allyle, C^6H^5I, par l'oxalate d'argent et en décomposant l'oxalate d'allyle formé par l'ammoniaque ; il en résulte de l'oxamide et de l'alcool allylique, $C^6H^6O^2$. L'iodure d'allyle se prépare en faisant agir l'iodure de phosphore sur la glycérine, $C^6H^8O^6$. L'acroléine, $C^6H^4O^2$ est l'aldéhyde de l'alcool allylique. P.

chlorhydrique et produit un liquide incolore, transparent, qui bout vers 195° et qui a pour formule $C^{10}Cl^{6}O^{4}H^{7}$.

Cette combinaison est analogue à celle du chloral avec les alcools méthylique, éthylique, amylique et cétylique.

Sur l'anthracène et le chrysène; par M. SCHMIDT (1). — L'anthracène, $C^{28}H^{10}$, a pris une grande importance depuis que MM. Graebe et Liebermann sont parvenus à le transformer en alizarine, $C^{28}H^{8}O^{8}$, en chauffant l'anthracène avec de l'acide sulfurique et en l'oxydant au moyen du bioxyde de manganèse. On sait que l'anthracène cristallise, qu'il est fusible à 213°, qu'il bout au-dessus de 360° et qu'on l'obtient, par distillation, des produits du goudron de houille, qui passent à une température élevée.

Le chrysène, $C^{36}H^{12}$, s'obtient à l'état de pureté, suivant le procédé de M. Berthelot, en faisant passer de la benzine à travers un tube chauffé au rouge et en distillant les produits de cette réaction. Le chrysène passe au-dessus de 360°. C'est un corps jaunâtre, insipide, inodore, insoluble dans l'eau et l'alcool, fusible à 200°; examiné au microscope, on le trouve cristallisé en losanges aigus.

Nous avons rendu compte, dans ce journal, des travaux publiés sur ces deux hydrocarbures si intéressants.

Dans le travail que nous analysons, M. Schmidt rappelle d'abord que l'anthracène, traité par l'acide azotique, donne naissance à des dérivés oxydés. La substance que MM. Bolley et Tuchschmid ont décrite sous le nom de nitro-anthracène est une combinaison de dinitranthraquinone et de chrysène: *le dinitranthraquinone-chrysène*, $C^{28}H^{6}O^{4}(AzO^{4})^{2}C^{36}H^{12}$.

Pour le préparer, on dissout 40 ou 50 grammes d'anthracène dans 5 litres d'alcool, on filtre, on ajoute 30 grammes d'acide azotique et l'on fait bouillir pendant quelque temps dans un appareil à reflux. Le liquide devient rouge et laisse déposer des aiguilles rouges que l'on purifie au moyen de l'alcool.

---

(1) Journal *Für Praactische Chemie.*

Le dinitranthraquinone-chrysène, traité par l'acide azotique fumant, perd sa couleur rouge et se transforme en une masse jaune qui se dissout dans un excès d'acide, en donnant au liquide une couleur rougeâtre. En faisant évaporer cette solution il se dépose des cristaux de dinitranthraquinone, et en ajoutant de l'eau aux eaux mères, il se forme un précipité composé d'un mélange de dinitranthraquinone et de tétranitro-chrysène.

Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré d'abord, puis de l'eau, il se dépose de la dinitranthraquinone et il se forme des dérivés sulfoconjugués du chrysène qui restent dissous. Par l'action de l'acide chromique, il se produit de l'acide acétique, de la dinitranthraquinone qui se sépare et de l'anhydride phtalique. L'hydrogène naissant sépare le chrysène pur sous la forme de cristaux incolores, tandis que la dinitranthraquinone donne naissance à des dérivés de réduction. En chauffant à une douce température le dinitranthraquinone-chrysène entre deux verres de montre, il se sublime en belles aiguilles rouges; mais à une température élevée, il se dédouble en chrysène et en un composé jaune qui fera l'objet de nouvelles études.

Dinitranthraquinone (1).—L'auteur a préparé la dinitranthraquinone par les procédés de MM. Fritzsche, Graebe et Liebermann et il a constaté que celle qu'il a obtenue présente les mêmes caractères que la modification décrite par M. Fritzsche. Elle fond à 280°, cristallise en aiguilles jaunes et produit de l'anthracène, lorsqu'on la chauffe avec le zinc en poudre. Elle est insoluble dans l'eau et soluble sans altération dans l'acide sulfurique à une douce chaleur. Mais à une température élevée la liqueur acide prend une couleur brune, et si l'on y ajoute de l'eau il se précipite des flocons bruns qui, traités par une

---

(1) La quinone, $C^{12}H^{4}O^{4}$, se prépare en oxydant l'acide quinique par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique et l'hydroquinone,—$C^{12}H^{6}O^{4}$, en réduisant la quinone par l'acide sulfureux ou l'acide iodhydrique. L'hydroquinone cristallise en prismes transparents, incolores, inodores, d'une saveur douceâtre, fusibles à 177° et sublimables. La quinone forme un très-grand nombre de dérivés, entre autres l'anthraquinone, $C^{28}H^{8}O^{2}$, la dioxyanthraquinone (alizarine), $C^{28}H^{8}O^{4}$, etc.

solution de potasse, se dissolvent et se colorent en bleu violet. L'analyse de ce composé a conduit à la formule $C^{28}H^{8}Az^{2}O^{8}$.

Lorsqu'on réduit la dinitranthraquinone en solution alcaline par le stannite de potasse, il se produit de la *diamidanthraquinone*, $C^{28}H^{6}O^{4}(AzH^{2})^{2}$. C'est une poudre peu soluble dans l'eau, soluble au contraire dans la benzine, l'alcool et l'éther qu'elle colore en rouge. On peut l'obtenir par sublimation, cristallisée en longues aiguilles rouges, fusibles vers 300°.

Lorsque la réduction de la dinitranthraquinone a lieu en solution acide, il se forme de l'ammoniaque et d'autres produits plus compliqués.

Chrysène.— L'auteur obtient le chrysène pur en décomposant la combinaison de la dinitranthraquinone avec le chrysène au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Il cristallise dans la benzine ou dans l'acide acétique en lames rhombiques incolores, mais fluorescentes en rouge violet. Il fond entre 247 et 250° et se sublime avant d'entrer en fusion.

Si l'on traite par le brome le chrysène dissous dans le sulfure de carbone, il se dépose des aiguilles blanches de *bibromochrysène* $C^{36}H^{10}Br^{2}$. Ce composé fond à 273° et se sublime. L'acide azotique le transforme en *tétranitrochrysène*. La potasse alcoolique régénère le chrysène.

Le chlore n'agit pas sur le chrysène à la température ordinaire. A 100°, il le convertit en une matière brune qui cristallise dans la benzine en aiguilles blanches fusibles à 267°; c'est le *dichlorochrysène*, $C^{36}H^{10}Cl^{2}$. Il se sublime en belles aiguilles.

L'acide azotique à 1,25 ou à 1,3 de densité, en réagissant à 100° sur le chrysène, donne naissance à trois produits : le *mononitrochrysène*, $C^{36}H^{11}(AzO^{4})$, déjà obtenu par M. Liebermann, qui cristallise en aiguilles prismatiques jaunes, fusibles à 200°, solubles dans la benzine et sublimables; le *dinitrochrysène*, $C^{36}H^{10}(AzO^{4})^{2}$, déjà préparé par Laurent, qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles au delà de 300°; le *tétranitrochrysène*, $C^{36}H^{8}(AzO^{4})^{4}$, que M. Liebermann a déjà obtenu par l'action de l'acide azotique fumant et qui fond au delà de 300°, n'est pas sublimable; dissous dans l'acide acétique, il cristallise en aiguilles jaunes.

Lorsqu'on fait réagir à chaud l'acide chromique sur le

chrysène en solution acétique, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme de l'acide phtalique. Si l'on refroidit le mélange, on obtient, selon M. Liebermann, la *chrysoquinone*, $C^{36}H^{10}O^{4}$, qui cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 235°, sublimables et solubles dans l'acide sulfurique avec une coloration bleu indigo.

La poudre de zinc et la chaux sodée chauffées avec la chrysoquinone régénèrent le chrysène pur. La chaux sodée produit en même temps un hydrocarbure, $C^{32}H^{12}$, qui cristallise en lamelles incolores et qui, par l'action de l'acide azotique, donne un dérivé hexanitré, $C^{32}H^{6}(AzO^{4})^{6}$. L'auteur a trouvé aussi du diphényle dans les eaux mères alcooliques de ce carbure d'hydrogène. POGGIALE.

Sur l'extraction et le dosage du thallium; par M. NIETZKI (1).— Les poussières des chambres où l'on produit l'acide sulfurique ne renferment habituellement que 1 à 2 pour 1,000 de thallium. M. Nietzki a rencontré dans le commerce des poussières qui contenaient plus de 1 p. 100 de thallium. La méthode d'extraction la plus généralement suivie consiste à traiter les poussières thallifères par l'acide chlorhydrique. Le chlorure de thallium ne se dissout que dans 500 parties d'eau; il devient à peu près insoluble en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. Mais la présence des autres éléments dissous nuit considérablement à la précipitation complète du thallium. M. Nietzki a reconnu que l'iodure de thallium était beaucoup plus insoluble que le chlorure, et l'étude des conditions les plus favorables à l'emploi de l'iodure de potassium pour précipiter tout le thallium l'a conduit au mode opératoire suivant:

Dans une cuve de bois de la capacité de 1.000 litres, on introduit 800 à 1,000 kilogrammes de poussières thallifères, puis de l'eau, et l'on fait passer un courant de vapeur d'eau dans la masse jusqu'à l'ébullition. Après quoi on laisse déposer l'oxyde de fer, le sulfate de plomb, le sable, les paillettes brillantes de graphite qui constituent le résidu insoluble. Le

---

(1) *Archiv für Pharmacie*, nov. 1875.

liquide est décanté dans une seconde cuve où il trouve 200 litres d'acide chlorhydrique brut ; on abandonne ce mélange au repos pendant plusieurs jours. On traite le résidu insoluble du traitement par l'eau par une nouvelle quantité d'eau ; la solution sert à une nouvelle opération, ou est soumise, comme la première liqueur, au traitement direct par l'acide chlorhydrique.

La liqueur chlorhydrique dépose du chlorure de thallium ; on la décante pour la traiter dans une troisième cuve, par l'iodure de potassium qui donne de l'iodure de thallium.

Le chlorure de thallium de la seconde cuve est lavé avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique pour le transformer en sulfate de thallium ; on extrait le métal de ce sulfate en y plongeant des lames de zinc et mieux encore les deux électrodes d'une pile.

L'iodure de thallium est jeté dans une solution bouillante de sulfure de sodium ; il se produit de l'iodure de sodium très-soluble et du sulfure de thallium insoluble qu'on transforme en sulfate en le faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu.

A cause des impuretés du zinc ordinaire, M. Nietzki préfère réduire le sulfate de thallium par la pile. Le thallium réduit est tassé dans un creuset de fer et fondu dans un courant d'hydrogène. L'emploi du cyanure de potassium, fréquemment recommandé, a pour inconvénient de volatiliser partiellement le thallium, car le cyanure ne fond qu'à une température élevée.

On peut obtenir directement un bouton métallique de thallium en fondant l'iodure de thallium avec le cyanure de potassium. L'oxalate de thallium laisse également un résidu de thallium, quand on le chauffe à une température suffisamment élevée.

Pour doser le thallium dans des solutions pas trop étendues, M. Nietzki emploie l'iodure de potassium. On verse peu à peu la solution d'iodure alcalin contenue dans une burette jusqu'à ce qu'elle ne produise plus de précipité d'iodure de thallium ; ce précipité très-dense se rassemble aisément par l'agitation, à la façon du chlorure d'argent. La liqueur s'éclaircit prompte-

ment, et l'opération ne dure que cinq minutes. Pour s'assurer que la précipitation est complète, on met quelques gouttes de la liqueur dans un verre de montre, et l'on s'assure qu'une goutte d'iodure ne produit plus de précipité.

Mais quand la dissolution de thallium est très-étendue, comme l'est celle des poussières des chambres, on y verse d'abord un excès de la solution d'iodure de potassium, on recueille le précipité et, sans le laver, on le transforme en sulfate de thallium, que l'on titre comme il a été dit précédemment. La solution d'iodure de potassium précipite $0^{gr},01$ de thallium par chaque centimètre cube; elle doit donc contenir $8^{gr},13$ d'iodure de potassium pur par litre.

Sur l'action des acides organiques et de leurs anhydrides sur les alcaloïdes naturels; par MM. G. H. Beckett et Alder Wright (1). — *Acides polybasiques.* — *Acide succinique et codéine.* — La codéine, chauffée vers 180° C. avec deux fois son poids d'acide succinique, donne d'abord un liquide visqueux qui reste solide à 160° — 170°; mais si la température de 180° est maintenue pendant plusieurs heures, il se forme un nouveau composé, l'*acide codéi-succinique*, résultant d'une perte d'eau conformément à l'équation

$$C^{72}H^{42}Az^2O^{12} + 2C^8H^6O^8 = 2H^2O^2 + C^{72}H^{40}Az^2O^{12}(C^8H^5O^6)^2.$$

Pour avoir à l'état de pureté l'acide codéi-succinique, on dissout dans l'eau le produit brut de la réaction et l'on verse avec précaution de l'ammoniaque ou du carbonate de soude jusqu'à l'apparition d'un précipité. On filtre à ce moment et dans la liqueur à peine colorée on continue à verser le liquide alcalin avec prudence, car un excès d'alcali redissoudrait le précipité. La première addition d'alcali débarrasse le produit principal de quelques matières colorantes provenant de la décomposition de la codéine à une température élevée. Le précipité est lavé, égoutté, puis dissous dans l'alcool à 80 p. 100 à la température de l'ébullition; il se dépose pendant le refroidissement des cristaux qui retiennent $10H^2O^2$. Ces cristaux

---

(1) *Journal of the chemical Society*, août 1875.

inaltérables à l'air, insolubles dans l'eau, l'éther, la benzine, peu solubles dans l'alcool froid, se dissolvent bien dans l'alcool bouillant, dans les acides et dans les alcalis. On n'a pas réussi à combiner l'acide codéi-succinique avec la baryte; quand on le fait bouillir dans l'eau de baryte, il se décompose et il se dégage de l'acide carbonique. L'acide codéi-succinique donne une combinaison cristallisée avec l'ammoniaque et avec l'acide chlorhydrique.

Acide succinique et morphine. — Dans les conditions précédemment indiquées pour la codéine, la morphine donne une plus grande quantité de matières colorantes; mais des précipitations fractionnées à l'aide de l'ammoniaque ou du carbonate de soude permettent finalement d'en extraire un acide morphisuccinique $C^{68}H^{36}Az^{2}O^{8}(C^{8}H^{4}O^{6})^{2},8H^{2}O^{2}$, qui est cristallisable, insoluble dans l'eau, l'éther et la benzine, très-soluble dans l'alcool bouillant, et qui bleuit par le perchlorure de fer. Sa formation est également due à une perte d'eau. Il se combine aussi avec l'acide chlorhydrique.

Acide camphorique et codéine. — Chauffée pendant trois à quatre heures avec deux fois son poids d'acide camphorique à une température de 180°, la codéine donne un composé cristallisé analogue aux précédents :

$$C^{72}H^{42}O^{12} + 2C^{20}H^{16}O^{8} = 2H^{2}O^{2} + C^{72}H^{40}AzO^{8}\left\{\begin{matrix} C^{20}H^{15}O^{6}. \\ C^{20}H^{15}O^{6}. \end{matrix}\right.$$

Quand la réaction est terminée, on pulvérise le produit refroidi et solidifié et on le projette par petite portion dans de l'acide chlorhydrique très-étendu et bouillant. En refroidissant, il se dépose de l'acide camphorique cristallisé mélangé au nouveau produit, lequel constitue une masse gélatineuse. On traite le mélange par une solution alcoolique d'ammoniaque, et l'on abandonne la solution ammoniacale sous une cloche en présence de l'acide sulfurique; peu à peu le nouveau produit se dépose cristallisé. Il forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison non cristalline, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et se séparant partiellement pendant le refroidissement sous la forme gélatineuse. La solution alcoolique bouillante le dépose cristallisé.

La proportion de produit est assez faible, car la codéine

reste en grande partie sans se combiner avec l'acide camphorique.

Acide camphorique et morphine. — Le traitement qui donne la combinaison de l'acide camphorique avec la codéine fournit aussi une combinaison avec la morphine, mais la quantité de produit est encore plus faible qu'avec la codéine.

Acide tartrique et codéine. — La codéine a été maintenue pendant trois ou quatre heures à une température de 180° avec le double de son poids d'acide tartrique préalablement desséché à 150°. Le mélange fond d'abord très-facilement; quand la réaction est terminée, il est devenu solide. Une partie de la codéine n'entre pas en combinaison, l'autre portion se combine à l'état de tétracodéine.

Acide oxalique et codéine. — Chauffée pendant trois heures à 140° — 150° C. avec le double de son poids d'acide oxalique desséché à 110°, la codéine entre en combinaison; le mélange fond d'abord, puis il se dégage un mélange de volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone et des vapeurs acides. Le produit de la réaction est dissous dans l'eau, puis précipité exactement par le carbonate de soude; l'éther dissout le précipité en laissant une petite quantité de matière indissoute. La solution éthérée dépose, par évaporation, des cristaux de *dicodéine*, identiques à ceux que donnent l'acide phosphorique et l'acide sulfurique en réagissant sur la codéine; la liqueur mère de ces cristaux retient de la *tricodéine*, et la matière insoluble est probablement de la tétracodéine, que l'on n'a pas obtenue en quantité suffisante pour en faire l'étude.

Acide oxalique et morphine. — La réaction de l'acide oxalique sur la morphine n'a donné que des polymères élevés de la morphine; il n'a pas été possible d'en obtenir de la dimorphine. La trimorphine forme, au contraire, une grande partie des produits de la réaction. C. Méhu.

Le Gérant : Georges MASSON.

PARIS. — IMPRIMERIE ARNOUS DE RIVIÈRE ET Ce, RUE RACINE, 26.

Recherches sur l'aldéhyde; par M. BERTHELOT.

1. J'ai mesuré la chaleur dégagée par la transformation de l'aldéhyde en acide acétique.

2. Étudions d'abord le procédé chimique employé. Cette oxydation peut être effectuée très-nettement au moyen du permanganate de potasse, à condition d'opérer comme il suit. On dissout dans l'eau un poids connu d'aldéhyde; d'autre part, on prend une solution de permanganate très-pur (renfermant 20 grammes au litre) sous un volume connu, double à peu près de celui qui serait nécessaire pour fournir l'oxygène nécessaire à la métamorphose. On mélange la solution de permanganate avec trois fois son volume d'une solution d'acide sulfurique pur qui contient 1 équivalent (49 grammes) par litre; cela fait à peu près 24 équivalents d'acide sulfurique pour 1 équivalent de permanganate. On ajoute à cette liqueur, d'un seul coup et à la température ordinaire, la solution aqueuse d'aldéhyde, on mêle, on agite: il se produit aussitôt un abondant précipité d'oxyde manganique, lequel ne se redissout pas, malgré le grand excès d'acide sulfurique; on verse alors dans la liqueur une solution titrée d'acide oxalique, en proportion double à peu près de celle qui serait nécessaire pour compléter la réduction. La liqueur s'éclaircit et se décolore en moins de deux minutes. Il ne reste plus qu'à y verser goutte à goutte une solution titrée de permanganate, jusqu'à ce que la liqueur prenne la teinte rosée qui caractérise ce genre de dosage.

En retranchant de l'oxygène disponible du permanganate (dosé à l'avance au moyen de l'acide oxalique) l'oxygène pris par l'acide oxaliqne, la différence est égale à l'oxygène pris par l'aldéhyde. J'ai trouvé, dans des dosages faits sur les liqueurs mêmes des expériences calorimétriques, que 1 équivalent d'aldéhyde, $C^4H^4O^2=44^{gr}$, absorbe 16 grammes et $16^{gr},05$ d'oxygène, c'est-à-dire précisément 2 équivalents ou O^2.

On arrive sensiblement au même résultat en versant peu à peu le permanganate (en quantité à peu près triple de la pro-

portion théorique) dans une solution obtenue par le mélange de l'acide sulfurique étendu et de l'aldéhyde dissous récemment dans l'eau, puis en réduisant complétement la liqueur brune au moyen de l'acide oxalique.

En ajoutant l'aldéhyde dissous à un mélange d'acide sulfurique étendu et de permanganate, qui contenait seulement une proportion équivalente d'oxygène, on a trouvé que la réduction s'opère d'une façon très-incomplète. Le titrage, opéré après quelque temps et au moyen de l'acide oxalique, indique que l'aldéhyde a pris seulement les $\frac{4}{5}$ de l'oxygène, comme si le précipité renfermait un permanganate manganique basique, tel que Mn^2O^7, Mn^2O^3 ; mais je n'en ai pas vérifié l'existence.

3. Ces résultats acquis, il est facile de les appliquer à la mesure de la chaleur dégagée dans la transformation de l'aldéhyde en acide acétique.

Première phase. — Soit un poids connu d'aldéhyde bien pur, $0^{gr},783$ par exemple ; dissolvons-le dans 100 centimètres cubes d'eau ; prenons la température de cette liqueur. D'autre part, plaçons dans le calorimètre 300 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu ($49^{gr} = 1^{lit}$) ; versons-y 100 centimètres cubes d'une solution titrée de permanganate ($20^{gr} = 1^{lit}$) ; mesurons la chaleur dégagée par ce mélange et suivons la marche du thermomètre pendant quelques minutes. Cela fait, ajoutons la solution d'aldéhyde et suivons encore la marche du thermomètre : l'oxydation commence aussitôt ; en moins d'une minute la température a monté de plus de $2°,5$; le maximum est atteint six à huit minutes après. Il dure deux minutes ; puis le refroidissement s'opère, et l'on en suit la marche pendant un quart d'heure. C'est la première phase. La chaleur totale qu'elle dégage a été trouvée égale en moyenne à $+ 83,2$ pour $C^4H^4O^2 = 44^{gr}$; mais il convient de ramener l'oxydation du manganèse à un état mieux défini.

Deuxième phase. — On place dans une fiole 100 centimètres cubes d'une solution titrée d'acide oxalique pur ($90^{gr} = 4^{lit}$) ; on en mesure la température et on la verse dans le calorimètre : la température s'y élève aussitôt. En trois minutes un nouveau maximum se produit ; en même temps la liqueur se décolore

et s'éclaircit. On suit la marche du thermomètre pendant un quart d'heure. Enfin on dose l'excès d'acide oxalique.

Calculs. — La chaleur totale dégagée pendant les deux phases est facile à calculer ; elle représente l'oxydation d'un poids connu d'aldéhyde et celle d'un poids d'acide oxalique, également connu d'apres le dernier dosage : l'oxygène fixé sur l'aldéhyde doit répondre à 2 équivalents, comme il a été dit, ce qui constitue une vérification. Enfin on connaît l'excès de chaleur fourni par le permanganate, par rapport à une oxydation faite à l'aide de l'oxygène pur, dans la condition des expériences.

4. Tout calcul fait, $C^4H^4O^2$ (dissous) $+ O^2$ (gaz) $= C^4H^4O^4$ (dissous), à 14°, a dégagé $+ 66,2$ et $+ 67,6$, en moyenne... $+ 66,8$.

Union des carbures d'hydrogène avec les hydracides et les corps halogènes ; par M. Berthelot.

1. C'est le mode le plus direct de la formation des éthers. Je n'ai pas essayé d'étudier la réaction des hydracides sur l'éthylène, parce qu'elle est trop lente, ni même sur le propylène ; mais j'ai employé l'amylène.

2. Voici comment j'opère : je prends un poids connu d'amylène, 1^{gr},5 à 3 grammes par exemple, et un poids connu d'une solution aqueuse d'hydracide saturée à basse température, ces deux corps étant contenus dans des ampoules et le poids de la solution acide étant quinze à vingt fois aussi grand que celui du carbure d'hydrogène. Je place les deux ampoules dans un large tube de verre mince, plongé dans un calorimètre qui renferme 500 grammes d'eau : le tout se met en équilibre de température.

Cela fait, je brise les ampoules, par des secousses convenables, ou bien encore à l'aide d'une baguette adaptée au bouchon du large tube, à l'aide d'un caoutchouc dans lequel elle peut glisser. J'agite vivement le tube, sans le toucher directement. La réaction s'opère aussitôt, elle dégage très-peu de chaleur ; le maximum est atteint au bout de cinq à six minutes et

ne dure pas plus de deux à trois minutes. La correction du refroidissement est insensible, à cause de la faiblesse de l'élévation de température. On calcule dès lors aisément la chaleur dégagée, Q_1. Cette quantité représente la somme des trois effets suivants : séparation d'une certaine quantité d'hydracide de l'eau, dans une solution saturée ; combinaison de cet hydracide avec le carbure, et réaction de l'eau séparée sur le surplus de la solution d'hydracide. Or le premier et le dernier effet peuvent être calculés, d'après mes tables relatives à la dissolution des hydracides (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. IV, p. 467).

On peut d'ailleurs contrôler ce calcul par une expérience directe. En effet, après l'expérience précédente, il suffit de briser le large tube, de façon à mélanger son contenu avec l'eau du calorimètre et à mesurer la chaleur Q_2 dégagée dans cette nouvelle opération. D'autre part, on dissout dans la même quantité d'eau un poids de la solution acide, à peu près égal à celui de l'expérience principale, et l'on mesure la chaleur dégagée. Un calcul facile permet de tirer de là la chaleur, Q, que le poids de la solution concentrée d'hydracide, employé pour réagir sur le carbure, aurait dégagé, si cette solution concentrée d'hydracide avait agi d'abord sur l'eau pure. La différence entre cette quantité et la somme des deux précédentes : $Q-(Q_1+Q_2)$, représente la chaleur qui se dégagerait si l'on séparait la portion d'hydracide combinée au carbure, pour la dissoudre dans un grand excès d'eau.

Cette portion d'hydracide entrée en combinaison doit être déterminée après par l'essai alcalimétrique de la liqueur ; méthode qui laisse un peu à désirer, la portion combinée étant une fraction minime du total.

On peut encore recueillir le produit de la première réaction et déterminer, par deux séries de distillations fractionnées, les proportions relatives d'éther formé et de carbure (amylène ou hydrure d'amylène) non combiné. Dans les conditions de mes expériences, le carbure non combiné représentait environ le cinquième du carbure primitif. La proportion était à peu près la même avec les trois hydracides : similititude de résultats qui m'a surpris, car j'avais cru *à priori* que l'acide chlorhydrique

se combinait plus lentement que les deux autres. Ce genre d'analyse est assez grossier; mais, par une circonstance curieuse, les erreurs qui peuvent en résulter, pour la réaction rapportée aux hydracides gazeux, sont peu considérables attendu que la séparation de l'hydracide de sa liqueur saturée, pour s'unir au carbure, dégage très-peu de chaleur.

3. Voici les chiffres que j'ai obtenus par le calcul, comme représentant la différence entre les chaleurs dégagées par l'hydracide gazeux s'unissant tour à tour avec le carbure pour former un éther, et avec l'eau, pour former une solution saturée :

$C^{10}H^{10}$ liquide + HI (densité 1,98)	+1,7
$C^{10}H^{10}$ » + HBr(» 1,79)	+0,8
$C^{10}H^{10}$ » + HCl(» 1,20)	+0,95

4. J'ai étudié la réaction du brome sur l'éthylène, comme fournissant l'exemple le plus net de la combinaison d'un carbure avec un corps halogène, sans réaction secondaire notable.

Bromure d'éthylène. — Je prends une fiole de 500 à 600 centimètres cubes; j'y place une ampoule scellée renfermant un poids connu de brome pur, tel que $2^{gr},864$, moindre que celui qui pourrait saturer ce volume d'éthylène ; je remplis la fiole d'éthylène pur, par déplacement; je la place dans un calorimètre plein d'eau. Je brise alors l'ampoule en agitant la fiole: il se forme aussitôt du bromure d'éthylène, avec absorption du gaz. On débouche de temps en temps la fiole pour empêcher le vide de s'y produire. On lit en même temps le thermomètre. Au bout de dix minutes, le brome a entièrement disparu et l'atmosphère de la fiole est décolorée.

J'ai trouvé ainsi :

$$C^4H^4\text{gaz} + Br^2\text{liquide} = C^4H^4Br^2 \text{ liquide...} + 29,3;$$

d'où

$$C^4H^4\text{gaz} + Br^2\text{gaz} = C^4H^4Br^2 \text{ liquide...} + 36,5.$$

La moitié de ce chiffre, + 18,2, ne s'écarte guère de la chaleur dégagée dans la formation du bromhydrate d'amylène: + 20,5.

La formation de $C^4H^4Br^2$ gazeux dégagerait environ + 28, chiffre un peu plus fort que $H^2 + Br^2 = 2$ HBr, soit + 24,8.

De la décomposition de l'eau par le platine; par MM. H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE et H. DEBRAY.

I. Lorsque l'on chauffe, dans un tube de verre porté à 500 ou 600°, du cyanure de potassium dans le voisinage d'une nacelle pleine d'eau tiède, le vide ayant été fait à l'avance, la pression s'élève au plus à 1/2 atmosphère, et se maintient constante pendant plusieurs heures; mais, si l'on a mêlé avec le cyanure de potassium de la mousse de platine, il se dégagera de grandes quantités d'hydrogène, et il se formera du cyanure double de platine et de potassium.

L'hydrogène n'est pas pur ou simplement accompagné d'ammoniaque; il contient, en outre, de 4 1/2 à 12 p. 100 d'oxyde de carbone. Quand on dépasse le rouge sombre, il se sublime même du carbonate d'ammoniaque.

La formule suivante représente la réaction principale

$$2KCy + 2HO + Pt = PtCy,CyK + KO,HO + H.$$

On peut donc dire, en employant le langage usité, que le platine décompose l'eau sous l'influence du cyanure de potassium; mais cette expression ne suffit pas pour caractériser le phénomène que nous étudions. Il convient, pour en avoir une notion précise, de tenir compte des quantités de chaleur mise en jeu dans la réaction.

	Cal.
1° 1 équivalent de cyanure de potassium, en se décomposant, absorbe, d'après M. Berthelot.	86,7
1 équivalent d'eau en vapeur exige pour se décomposer, d'après MM. Favre et Silbermann.	28,8
La quantité de chaleur absorbée pendant la réaction est donc.	115,5
2° La quantité de chaleur dégagée par la combinaison du potassium avec 1 équivalent d'oxygène et 1 équivalent d'eau en vapeur est, en combinant les résultats obtenus par MM. Favre et Silbermann, Berthelot et Thomsen, égale à.	$75^{cal},5$

Il suffit donc, pour que la chaleur dégagée surpasse la chaleur absorbée, que le platine, en se combinant avec le cyanogène et le cyanure de potassium, dégage plus de 40 calories (40 = 115,5 — 75,5). Dans les mêmes circonstances (à la dif-

férence près des formules), le fer, d'après M. Berthelot, produit 67 calories en se combinant avec le cyanogène et le cyanure de potassium. Or le platine déplace le fer du cyanoferrure de potassium ; on est donc amené à penser que la formation du cyanure de platine et de potassium dégage au moins 67 calories. En admettant ce chiffre, qu'il est bien difficile de contrôler par l'expérience, on aurait, pour la somme des quantités de chaleur de formation de la potasse monohydratée et du cyanure double de platine et de potassium, un nombre égal à

$$75^{cal},5 + 67^{cal} = 142^{cal},5.$$

La différence entre la chaleur dégagée ($142^{cal},5$) et la chaleur absorbée (115,5) serait donc de 27 calories.

D'après cette analyse, on voit que la production de la potasse hydratée joue ici un rôle considérable. C'est le phénomène qui vraisemblablement développe la plus grande quantité de chaleur, et c'est lui qui est le déterminant de la réaction, pour me servir de l'heureuse expression introduite par M. Claude Bernard dans la science expérimentale.

II. Une solution concentrée de cyanure de potassium attaque le platine à la température de l'ébullition. Une lame de platine ou la mousse de ce métal est transformée en cyanure double de platine et de potassium, avec dégagement d'hydrogène pur, dont le volume est exactement en rapport avec la quantité de platine dissous.

Si l'on calcule, aussi exactement que possible, les nombres qui représentent les absorptions et dégagements de chaleur mise en jeu dans la réaction du platine par le cyanure de potassium dissous, on trouve, en partant des mêmes données, que la différence en faveur des quantités de chaleur dégagée est de 25 calories au lieu de 27 trouvées dans l'autre mode opératoire.

L'attaque du platine par le cyanure de potassium et la vapeur d'eau est une expérience de cours très-intéressante : elle fournit un excellent exemple pour l'application des règles de la Thermochimie. L'un de nous ne manque pas, depuis cinq à six ans que ces faits nous sont connus, d'en développer les conséquences dans ses leçons de la Sorbonne. Elles confirment,

d'une manière saisissante, les grands et nombreux travaux que M. Berthelot accomplit au grand profit de la science expérimentale.

III. Le cyanure de mercure dissous dans l'eau n'est pas précipité par le platine, même à l'ébullition ; mais si l'on ajoute à la liqueur un peu de cyanure de potassium, il se sépare immédiatement du mercure, qui s'allie avec le platine.

Nous développerons, dans une prochaine communication, nos études du même genre sur les autres métaux de la mine du platine, et les applications qu'on en peut faire à l'analyse de ces matières.

De la densité du platine et de l'iridium purs, et de leurs alliages; par MM. H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE et H. DEBRAY.

1° *Platine.* — Il est très-difficile, par les procédés connus, d'enlever au platine impur l'iridium et le rhodium qu'il contient toujours. Nous avons dû recourir à un procédé nouveau qui nous paraît d'une exactitude parfaite, en ce qui concerne l'élimination de l'iridium, et qui réussit pour le rhodium, à la condition d'entraîner avec celui-ci un peu du platine que l'on veut purifier.

Le plomb pur, obtenu par la calcination de l'acétate de plomb pur, est le dissolvant que nous avons employé pour opérer ces séparations.

Supposons que l'on fonde avec six ou dix fois son poids de plomb des lames minces de cet alliage complexe qu'on rencontre dans le commerce sous le nom de *platine.* Le plomb dissoudra le cuivre, le palladium, une portion du fer et une petite quantité de platine. Ces matières seront dissoutes, en même temps que le plomb en excès, par de l'acide nitrique pur. Il restera un alliage de platine et de plomb que l'eau régale faible dissoudra en entraînant du rhodium. Enfin on trouvera, comme résidu, un alliage cristallisé contenant l'iridium, le ruthénium et le fer, insoluble dans le plomb.

Si le platine est riche en rhodium, celui-ci, combiné à du plomb, ne sera pas dissous par l'eau régale, même concentrée,

mais sera séparé de l'iridium mélangé de fer et de ruthénium par de l'acide sulfurique concentré et bouillant.

Le platine sera séparé du rhodium et du plomb en solution avec lui dans l'eau régale par le sel ammoniac; mais, pour que le rhodium soit entièrement éliminé, il faut que le chloroplatinate d'ammoniaque, ou jaune de platine, soit précipité en poudre tellement fine que celle-ci paraisse amorphe et presque blanche. On lave avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, qui entraîne une certaine quantité de platine. Cette dernière prescription nous a été donnée par M. Stas.

Le platine est fondu au moyen de notre chalumeau dans un four de chaux pure ou au moins exempte de fer. Quand la masse métallique est bien liquide et qu'elle a subi l'action du feu d'affinage, on ferme brusquement les deux robinets qui amènent le gaz d'éclairage et l'oxygène: on solidifie ainsi le lingot par sa surface. La chaux, qui est fortement échauffée, maintient en fusion la partie inférieure du lingot et le retrait s'effectue de ce côté, le plus souvent de manière à permettre aux cavités qui s'y forment de communiquer avec l'extérieur. C'est en opérant ainsi que nous avons obtenu les plus fortes densités, mesurées sur des masses de 200 à 250 grammes de platine pur. Si nous avions eu à notre disposition de plus grandes quantités de platine, nous aurions fondu de gros lingots et pris des échantillons de métal dans le centre ou les parties bien saines de ces lingots. C'est sur des échantillons de cette sorte que nous comptons étudier l'action de l'écrouissage et du recuit qui présentent des caractères d'un grand intérêt.

2° *Iridium*. — L'iridium dont nous nous sommes servis a été extrait de matériaux appartenant à M. Matthey et préparés par nos méthodes; nous les avons attaqués de nouveau, pour en extraire les dernières impuretés. Cet iridium, finement pulvérisé, soit par le mortier, soit par dissolution dans le zinc qu'on évapore par le feu, a été fondu avec du plomb. Le lingot, traité par l'acide nitrique, l'eau régale et l'acide sulfurique bouillant, a laissé de l'iridium cristallisé et contenant encore du ruthénium (sans traces d'osmium) et un peu de fer. Il a été attaqué successivement par la baryte, le nitrate de baryte, l'eau, le chlore, l'acide sulfurique, le sel ammoniac. On obtient

ainsi l'iridium qui doit être traité par le nitre, la potasse, l'eau, le chlorhydrate d'ammoniaque, l'acide oxalique, l'eau de chlore et enfin l'ammoniaque.

L'iridium fortement calciné dans un creuset de charbon purifié par le chlore est ensuite fondu dans la chaux pure avec les précautions indiquées pour le platine. Seulement il faut substituer l'hydrogène pur et sec au gaz de l'éclairage.

Densités. 1° *Platine pur.* — Pour arriver à la détermination de sa densité, nous avons refondu un grand nombre de fois nos lingots, en obtenant toujours des nombres voisins de 21,5, quand ces lingots présentaient les apparences convenables.

Iridium. — Le métal, amené à l'état de liquidité parfaite, refroidi avec soin et broyé sous le laminoir, se présente sous forme de grains blancs et brillants à facettes courbes. Sa densité est de 22,4.

Alliage de platine 90 *et d'iridium* 10. — Densité = 21,6.

Alliage de platine 85 *et d'iridium* 15. — Densité = 21,6.

Alliage de platine 66,67 *et d'iridium* 33,3. — Densité = 21,8.

Alliage de platine 5 *et d'iridium* 95. — Densité = 22,3.

Nous ferons remarquer que les densités de l'iridium et du platine sont plus fortes que toutes celles que l'on a trouvées jusqu'ici et que les densités de leurs alliages croissent suivant une loi très-régulière, ce qui est une présomption en faveur de leur pureté.

Transformations du sucre de canne dans les sucres bruts et dans la canne à sucre; par M. A. Müntz.

La canne à sucre et la betterave ne contiennent pas des quantités appréciables de sucre réducteur; cependant, dans le cours de l'extraction du sucre, il se forme généralement, aux dépens du sucre cristallisable, une certaine quantité de matière sucrée susceptible de réduire les liqueurs cuivriques, à laquelle on donne le nom de *glucose* ou de *sucre incristallisable*, et qu'on rencontre fréquemment et abondamment dans les

sucres de canne, rarement et en petite quantité dans ceux de betterave.

Il est admis dans la science que ce glucose est identique avec le sucre de fruits ou sucre interverti, mélange de parties égales de glucose et de lévulose, qui se produit facilement par l'action de certains agents sur le sucre cristallisable et qui possède un pouvoir rotatoire lévogyre voisin de 26°.

En examinant le sucre incristallisable retiré des sucres bruts, j'ai pu m'assurer qu'il n'avait pas, dans la plupart des cas, les propriétés et la composition qu'on lui attribue; qu'il n'a pas habituellement, comme le sucre interverti, un pouvoir rotatoire de — 26°, et que son action sur la lumière polarisée est ou plus forte ou moindre, et souvent même nulle.

Il n'est pas facile d'extraire des sucres bruts ce glucose à l'état de pureté; on l'obtient toujours mélangé de quantités notables de sucre cristallisable.

Cependant, en déterminant la proportion de sucre de canne par les liqueurs titrées, on calcule facilement sa part dans la déviation observée, et l'on a, par différence, la déviation attribuable au sucre réducteur, dont on a d'avance déterminé la quantité.

Ayant ainsi la proportion de ce dernier sucre et sa déviation au polarimètre, on peut, à l'aide de la formule de M. Berthelot, déterminer son pouvoir rotatoire.

Ces sucres incristallisables recouvrent les cristaux de saccharose, dont ils se séparent par un repos prolongé dans un entonnoir; la matière sirupeuse qu'on obtient contient des quantités peu considérables de saccharose.

Quand la partie sirupeuse est peu abondante, on la laisse se concentrer pendant plusieurs mois dans les parties inférieures du vase qui contient le sucre, et l'on traite rapidement, par l'alcool faible, ces parties plus riches.

Voici la composition de quelques-uns des sirops obtenus de cette manière :

1. Sucre brut de la Martinique, 1873. Le sirop obtenu contenait pour 100 :

Sucre de canne. . . . 30,7 Sucre réducteur. . . . 39,8

Le pouvoir rotatoire de ce sucre réducteur était égal à — 1°,4.

2. Sucre brut de Bourbon, 1873. Le sirop obtenu contenait pour 100 :
Sucre de canne. . . . 34,2 Sucre réducteur. . . . 41,4
Le pouvoir rotatoire du sucre réducteur était égal à — 0°,8.

3. Sucre brut de Bourbon, 1872. Le sirop obtenu contenait pour 100:
Sucre de canne. . . . 32,1 Sucre réducteur. . . . 42,2
Le pouvoir rotatoire du sucre réducteur était égal à — 0°,6.

4. Sucre de betterave brut, deuxième jet, 1872. Le sirop contenait pour 100 :
Sucre de canne. . . . 38,0 Sucre réducteur. . . . 12,7
Le pouvoir rotatoire du sucre réducteur était égal à — 28°,3.

5. Sucre de betterave brut, troisième jet, 1873. Le sirop contenait pour 100 :
Sucre de canne. . . . 33,7 Sucre réducteur. . . . 13,2
Le pouvoir rotatoire du sucre réducteur était égal à — 2°,2.

Voici maintenant les résultats obtenus avec des sucres bruts conservés depuis trente-cinq ans dans des flacons bouchés au liége :

6. Sirop obtenu d'un sucre de canne brut, conservé depuis 1842; contient pour 100 :
Sucre de canne. . . . 24,7 Sucre réducteur. . . . 40,2
Ce sucre réducteur avait un pouvoir rotatoire de — 0°,26.

7. Sirop obtenu d'un sucre de canne brut, conservé depuis 1842 ; contient pour 100 :
Sucre de canne. . . . 28,1 Sucre réducteur. . . . 45,5
Ce sucre réducteur avait un pouvoir rotatoire de — 34°,2.

8. Sirop obtenu d'un sucre de canne brut de 1842 ; contient pour 100 :
Sucre de canne. . . . 27,1 Sucre réducteur. . . . 39,5
Ce sucre réducteur avait un pouvoir rotatoire de — 37°,1.

9. Sirop obtenu d'un sucre de betterave brut de 1842 ; contient pour 100 :
Sucre de canne. . . . 31,7 Sucre réducteur. . . . 30,4
Ce sucre réducteur avait un pouvoir rotatoire de — 5°,8.

Ces exemples montrent que le sucre réducteur n'a pas ordinairement le pouvoir rotatoire du sucre interverti et que, le plus souvent, ce pouvoir rotatoire est très-peu élevé et même presque nul.

Quand ce pouvoir rotatoire est plus élevé que celui du sucre interverti, il est à présumer qu'on opère sur un mélange de glucose et de lévulose dans lequel prédomine ce dernier sucre, assez résistant aux agents de fermentation.

Lorsque, comme cela arrive le plus souvent, ce pouvoir rotatoire est très-peu élevé ou presque nul, on peut faire deux

hypothèses : ou bien le sucre réducteur est formé par des mélanges de glucose et de lévulose dans des proportions telles que le pouvoir dextrogyre de l'un annule sensiblement le pouvoir lévogyre de l'autre; ou bien il est constitué par un glucose inactif mélangé ou non de petites quantités de sucre interverti. Les faits observés donnent raison à cette dernière hypothèse, et je n'aurais pas exprimé mon opinion sur ce sujet si je n'avais réussi à isoler le glucose inactif et à le caractériser comme espèce distincte. Ce n'est pas des sucres bruts qu'on peut l'extraire : il s'y trouve toujours mélangé de proportions notables de saccharose ou de glucose normal et de lévulose; mais, en examinant la canne à sucre conservée, j'ai observé que le saccharose y subissait le même genre de transformation, qu'il passait, après un temps plus ou moins long, à l'état de glucose d'un pouvoir rotatoire plus ou moins élevé et souvent nul. De quelques échantillons d'origine ancienne, j'ai pu extraire ce glucose inactif sans mélange de saccharose ni de sucre interverti, et j'ai pu constater son inactivité sur la lumière polarisée. Au contact de la levûre de bière, il a fermenté lentement sans qu'à aucun moment il ait montré d'action sur la lumière polarisée; s'il avait été formé par un mélange accidentellement inactif de glucose et de lévulose, on aurait observé, pendant la fermentation une déviation à gauche, le glucose dextrogyre disparaissant toujours en premier lieu.

En résumé, le sucre réducteur existant dans les sucres bruts et dans la canne à sucre est ordinairement constitué par un glucose inactif auquel s'ajoutent souvent des proportions variables de glucose normal et de lévulose (1).

Action de l'ammoniaque sur la rosaniline; par M. le professeur E. Jacquemin.

MM. Persoz, de Luynes et Salvétat (rapport d'expertise sur

(1) M. Maumené a adressé à l'Académie une note au sujet du travail de M. Müntz. « Ce travail, dit-il, montre avec une clarté presque égale à celle de mes études que le sucre interverti, séparé du sucre normal dans les produits du commerce, n'offre presque jamais un pouvoir rotatoire constant. Bien loin de là, ce pouvoir varie de — 0,6 à — 37°,1. »

le rouge d'aniline, 1860; Pelouze et Frémy, *Traité de chimie générale*, 3e édition, t. IV, p. 710) avaient constaté que la fuchsine, appelée depuis rosaniline, était susceptible de jouer le rôle d'acide faible; qu'elle s'unissait par exemple avec l'ammoniaque pour former une combinaison incolore, soluble, mais altérable par l'excès même du dissolvant, et d'ailleurs devenue incapable de teindre sans l'intervention d'un acide, qui la déplace et lui rende son aptitude à se combiner aux fibres textiles.

En 1861, reprenant l'étude de cette question, après la publication de mon mémoire sur les rouges d'aniline (février 1861, procès Renard et Franck contre Depouilly frères et Ch. Lauth), je remarquai que l'altération de la fuchsine n'était pas immédiate, qu'elle ne se produisait que graduellement, et qu'il fallait un certain nombre de jours pour qu'elle devînt complète. Je fis voir chaque année depuis cette époque, au cours de chimie organique de l'École supérieure de pharmacie de Strasbourg, qu'il était possible de rendre manifeste la présence de la couleur jusqu'à son entière transformation, et cela sans l'intervention d'un acide. Il suffit en effet de plonger de la laine préalablement mouillée, dans la dissolution ammoniacale incolore (1) que l'on chauffe modérément, sans atteindre le bouillon, pour faire assister à ce phénomène curieux d'une fibre animale ou d'un tissu qui prend de la couleur, et se teint en rouge vif et pur, au sein d'un liquide incolore.

D'après M. Hofmann, le rouge d'aniline est un composé d'une base incolore et d'un acide. Or, l'acide du produit commercial ayant été engagé en combinaison avec l'ammoniaque, il n'est pas possible d'admettre que la laine sollicite la décomposition de ce sel ammoniacal et la reconstitution du rouge pour s'y unir. On est conduit dès lors à considérer la combinaison de la rosaniline et de l'ammoniaque comme un composé moléculaire, qui se dissocie par la chaleur, et à reconnaître à la laine la propriété de s'unir à la base blanche qui abandonne

(1) Toutes les fuchsines ne se décolorent pas complétement, il reste alors une teinte légèrement rosée.

l'ammoniaque, et de remplir vis-à-vis d'elle le rôle d'un acide en engendrant un composé rouge.

L'étude de cette question ayant été continuée, j'indiquerai, dans une prochaine communication, les produits de l'action décomposante qu'exerce l'ammoniaque sur les différentes couleurs de l'aniline, et je préciserai davantage son rôle premier. On verra qu'il n'est même pas possible d'admettre toujours une combinaison moléculaire, et que dans le cas du bleu d'aniline, par exemple, il n'est pas nécessaire de sortir du phénomène de simple dissolution, puisque l'écheveau de coton que l'on y trempe se teint en bleu par le seul fait de l'évaporation du dissolvant à l'air, à ce qu'il semble.

Note sur une cause peu connue d'erreur dans l'emploi de l'aréomètre; par M. Coulier.

On sait qu'à la surface des liquides il se passe des phénomènes mécaniques compliqués, qui proviennent de ce que les molécules superficielles, tout en étant attirées par celles qui sont situées au-dessous d'elles, n'éprouvent pas d'attraction qui puisse contre-balancer cette force. Elles diffèrent donc complétement des molécules situées au sein du liquide et qui sont évidemment attirées dans tous les sens par leurs voisines.

On a donné le nom de *tension superficielle des liquides* à cette force qui intervient dans un grand nombre de circonstances intéressantes, et qui, en particulier, a une grande influence sur la capillarité.

Lorsqu'un aréomètre est plongé dans l'eau, celle-ci monte le long de sa tige et forme un ménisque. Ce dernier a pour effet de faire *trop* plonger l'aréomètre.

On conçoit qu'il y a là une cause d'erreur dans les observations aréométriques, mais on tourne la difficulté de la manière suivante : ces causes d'erreur existant au moment de la graduation, l'échelle de l'instrument est placée de manière à produire une erreur inverse et égale, et dès lors on n'a plus à s'en préoccuper.

Ainsi, lorsque le constructeur plonge l'instrument qu'il veut graduer dans de l'eau pure à + 15°, celui-ci s'enfonce de manière à déplacer un poids d'eau supérieur au sien d'une quantité proportionnelle à l'effort capillaire exercé sur sa tige. C'est là qu'on marque zéro. Il est certain que si dans un liquide de densité inconnue, l'instrument s'arrête au zéro, il semble qu'on aura le droit de dire que la densité sera la même que celle de l'eau à + 15°.

Il n'en est pas tout à fait ainsi cependant; et pour que la conclusion soit juste, il faut ajouter cette condition : *la tension superficielle des deux liquides doit être la même.*

Si, en effet, cette dernière condition n'est pas remplie, l'effort capillaire produit le long de la tige étant modifié, l'instrument est plus ou moins attiré dans le liquide, et ne peut marquer le même degré.

On pourrait penser que si l'aréomètre est destiné à peser un liquide toujours à peu près de même nature, comme le sirop ou l'urine, cette cause d'erreur sera négligeable; il n'en est rien.

La tension superficielle du liquide examiné dépend de la nature de la couche de molécules qui est en contact avec l'air; cette couche peut être d'une extrême minceur, échapper aux regards, et néanmoins modifier profondément l'effort capillaire que doit supporter l'aréomètre.

Voici quelques expériences faciles à répéter, et dont les considérations qui précèdent donnent l'explication :

On place une éprouvette pleine d'eau dans une terrine vide. On plonge dans l'eau un aréomètre *de petites dimensions et sensible*, tel que l'alcoomètre des petits alambics de Salleron, lesté à sa partie supérieure par une petite boule de cire, pour que la moitié de la tige environ soit plongée. A l'aide d'une pissette, on verse de l'eau *de manière à faire déborder le liquide*, et l'on souffle à plusieurs reprises dessus pour chasser les couches superficielles. On observe alors l'aréomètre, et à ce moment, on touche la surface du liquide avec une baguette imprégnée d'une trace d'alcool, de benzine, de pétrole, ou surtout d'eau de savon. On voit aussitôt l'aréomètre sortir du liquide comme s'il avait reçu un choc de bas en haut, et indiquer un degré

moindre. Pour le ramener au degré qu'il occupait au début de l'expérience, il faut faire de nouveau déborder l'éprouvette et souffler *de manière à nettoyer la surface.*

Voici une autre expérience encore plus frappante. On nettoie bien les deux extrémités d'une baguette de verre avec du blanc d'Espagne et un linge propre. L'une des extrémités est passée dans les cheveux ou sur le front, où elle se couvre d'une imperceptible quantité de matières grasses. Si pendant qu'on observe l'aréomètre on touche la surface du liquide avec l'extrémité propre, rien ne se produit. Avec l'autre extrémité, au contraire, l'instrument semble recevoir un choc de bas en haut, et peut sortir de 1 ou 2° si c'est un petit alcoomètre.

Dans cette dernière expérience, il est clair que la densité du liquide n'a pas changé. La matière grasse, qui s'étend en une couche mince à la surface (1), a substitué sa tension superficielle à celle de l'eau et diminué la succion capillaire de cette dernière pour l'instrument qui, allégé d'autant, a remonté. Cette expérience montre en outre que si l'expérimentateur non prévenu touche seulement du doigt la surface du liquide dans quelques-unes de ses expériences, il sera trompé par l'instrument, et ne pourra concevoir comment un même liquide, par exemple, donne, dans deux expériences faites dans des conditions qu'il croira identiques, des résultats fort différents.

Tous ces phénomènes s'expliquent par les considérations exposées plus haut, et sont des conséquences forcées de l'expérience suivante, aussi facile à répéter :

On prend un tube de 4 à 5 millimètres de diamètre, bien cylindrique ou à peu près. On le recourbe en tube en U, de manière à juxtaposer les deux branches. On y verse de l'eau, et les deux ménisques se placent sur une même ligne horizontale. On touche l'une des surfaces avec une trace imperceptible d'eau de savon ; cette surface s'abaisse aussitôt.

La tension superficielle des liquides joue un rôle important

(1) Si l'on recouvre le liquide de quelques parcelles de liége, en râpant un bouchon bien propre au dessus de l'éprouvette, on voit les fragments de liége fuir devant la matière grasse qui se répand avec rapidité sur toute la surface du liquide, au moment du contact de la baguette.

dans une multitude de phénomènes dont je ne citerai que deux qui nous intéressent particulièrement.

C'est elle qui cause, en partie, la différence de poids des gouttes de liquides divers, lorsqu'on les compte avec le compte-gouttes normal de M. Lebaigue. La relation entre le poids de la goutte et le poids d'une goutte d'eau permet de mesurer facilement le rapport de tension des liquides examinés.

Enfin une émulsion est d'autant plus stable que les tensions des liquides mélangés sont plus près de l'égalité. Toutefois, il faut encore réunir les conditions suivantes : les densités doivent être voisines et les liquides un peu visqueux. (Voyez le mémoire de Duclaux *Sur la tension superficielle des liquides, dans les Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XXI, p. 431.)

Conclusions. — Pour éviter le plus possible les causes d'erreur avec les aréomètres, voici comment il convient d'opérer :

1° Employer de gros instruments ;

2° Nettoyer avec le plus grand soin la surface du liquide ;

3° Se servir de larges éprouvettes ;

4° Remplir ces dernières de manière que le niveau du liquide soit horizontal sur les bords au moment de l'observation, surtout si l'on se sert de petites éprouvettes ;

5° Lire les indications de l'instrument soit au haut du ménisque, soit sur la prolongation du niveau extérieur du liquide, suivant que le constructeur l'a gradué de l'une ou l'autre manière. Cette circonstance devrait être notée sur les instruments construits avec soin. A défaut de cette indication, on peut faire soi-même une observation, et voir par exemple si, dans l'eau, le zéro correspond au haut ou au bas du ménisque.

Du phosphore considéré comme réactif des iodates ; par M. Pollacci, professeur à l'Université de Pavie.

M. Corne a publié dans ce recueil (t. XXII, p. 425) quelques expériences d'après lesquelles la réduction de l'iode qu'on observe en faisant réagir le phosphore sur les iodates serait due, non à l'action du phosphore, mais à celle de l'*acide phos-*

phatique. Ce chimiste, en interprétant ainsi ce phénomène, a été évidemment induit en erreur, puisque le phosphore réduit nettement les iodates, indépendamment de l'acide phosphatique. J'ajoute même que les acides du phosphore, qui se forment à la température ordinaire, au contact de l'eau et de ce métalloïde, n'ont pas la propriété de réduire les iodates, parce qu'ils ne contiennent pas de vapeur phosphorée.

Lorsqu'on met de l'eau en contact avec le phosphore pendant vingt-quatre heures, qu'on décante le liquide et qu'on y ajoute une très-petite quantité d'iodate de potasse pur, la réduction de l'iode n'a pas lieu. Mais si l'on introduit dans la liqueur une lame de phosphore, celle-ci présente immédiatement des points bruns qui ne sont autre chose que de l'iode. En ajoutant au liquide, avant le phosphore, de l'empois d'amidon, on obtient la réaction caractéristique de l'iode.

On a introduit dans une éprouvette en verre un cylindre de phosphore et l'on y a versé de l'eau de manière à ne pas couvrir la partie supérieure de ce cylindre. Dans ces conditions, le phosphore s'acidifie rapidement et au bout de vingt-quatre heures, on obtient un liquide sirupeux, très-riche en *acide phosphatique*. Cependant le liquide séparé du phosphore ne réduit pas les iodates, tandis qu'en laissant le métalloïde dans le liquide même, la réduction est complète.

De l'eau abandonnée à elle-même en contact avec le phosphore, pendant plusieurs semaines, puis dépouillée de la vapeur de phosphore qu'elle contenait, n'a pas produit de réduction. Si, au contraire, l'eau renferme de la vapeur de phosphore, la réduction a lieu; elle est peu sensible et proportionnelle à la quantité de ce corps, tandis que la réaction est très-nette en mettant le phosphore en présence de l'iodate.

On a fait tomber de l'iodate de potasse sur le phosphore fondu sous l'eau avec précaution et l'on a observé que ce sel a été immédiatement réduit avant qu'il ne se produisît de l'acide phosphatique.

Le phosphore amorphe donne des résultats encore plus concluants. La réaction est instantanée et tumultueuse; elle serait même dangereuse si l'on opérait sur une quantité notable d'iodate.

Les phénomènes que j'ai observés en traitant de la poudre ou des cristaux fins d'iodate de potasse par le phosphore amorphe ou ordinaire démontrent que son action est directe et non consécutive à la formation de l'acide phosphatique. Ces mêmes phénomènes prouvent en outre que la réduction commence immédiatement et non longtemps après, ainsi que l'a affirmé M. Corne.

Il résulte donc des faits que j'ai exposés dans ma précédente note et dans celle-ci : 1° que M. Corne a sans doute employé de l'iodate renfermant un peu d'iodure ou bien de l'acide phosphatique mêlé à de la vapeur de phosphore; 2° qu'on n'obtient pas avec l'acide phosphatique et l'iodate de potasse *purs* les résultats qu'il a annoncés. P.

La distillerie et la fabrique de levûre de Maisons-Alfort; par M. BARRAL (1).

On apprendra avec intérêt la fondation, en France, d'une fabrique spéciale de levûre ne laissant absolument rien à désirer. Cette fabrique a été établie à Maisons-Alfort, en 1874, par M. le baron Springer, qui avait créé une maison analogue à Reindorf, près Vienne, en Autriche, en 1850. C'est un établissement très-considérable. On en jugera par ce fait qu'aujourhdui 25,000 kilogrammes de grains sont travaillés chaque jour et que l'usine se développe afin de pouvoir en traiter le double. Les grains employés sont l'orge, le seigle et le maïs. L'orge est exclusivement transformée en malt, parce que la saccharification de la fécule se fait entièrement par le malt, à l'exclusion absolue de tout acide minéral. Il en résulte que les résidus de la fabrication constituent une nourriture excellente pour le bétail.

L'établissement consiste : 1° en une malterie pour faire germer l'orge et obtenir, dans le grain malté, la diastase qui servira pour déterminer la transformation de la fécule et de l'amidon en sucre ; — 2° en des moulins qui comptent aujour-

(1) *Journal d'agriculture.*

d'hui huit paires de meules pour réduire les grains et le malt en farine après un nettoyage parfait; — 3° en des cuves pour la macération et le brassage, afin d'obtenir un moût sucré; — 4° en des rafraîchissoirs remarquablement disposés pour abaisser à un degré convenable la température des moûts qui proviennent de la saccharification; — 5° en des chambres où se fait la fermentation des moûts, qui produit des jus fermentés et de la levûre; — 6° en un atelier pour la séparation, le pressage, et la mise en sacs ou en paquets de la levûre; — 7° en une distillerie montée avec les appareils Savalle pour l'obtention de l'alcool; — 8° enfin, en un atelier pour la reprise des drèches ou résidus de la fermentation et de la distillation, qui doivent servir à la nourriture du bétail. — Avec 100 kilogrammes de grain, on obtient en moyenne 28 litres d'alcool supposé à 100° centésimaux, 9 kilogrammes de levûre et 700 kilogrammes de drèches pour la nourriture des animaux.

La levûre, vendue avec raison sous le nom de levûre française, est donc une levûre de grains purs; elle est de couleur blanche et n'altère nullement la nuance de la farine. Sa force est très-grande; elle fait pousser régulièrement la pâte. Elle procure une économie de 40 p. 100 comparativement aux autres levûres de grains connues, et de 66 pour 100 sur la levûre de bière. La production atteint actuellement par jour environ 3,000 kilogrammes. Il en est exporté en Belgique et en Angleterre. C'est que cette levûre ne s'altère pas facilement; elle peut être conservée à l'état sain pendant douze à quinze jours dans la saison actuelle, et au moins quatre ou cinq jours au moment des plus grandes chaleurs de l'été; elle est parfaite de goût, d'odorat et de blancheur. Du pain, fait par comparaison avec cette levûre et de la levûre de bière, a montré expérimentalement la supériorité de son emploi. Il nous a donc paru utile de signaler ce nouveau produit à l'attention publique.

La fabrication de la levûre de grains comporte nécessairement celle de l'alcool. A Maisons-Alfort, on fait par jour 70 hectolitres d'un alcool ramené à 100°, qui ne ressemble en rien à l'alcool ordinairement obtenu dans les distilleries de grains. Il est d'une pureté si remarquable que, sur le marché,

il est vendu avec une prime de 12 à 15 francs au-dessus du cours ordinaire de Paris. Cela est dû à deux choses : d'abord au mode de fermentation dont nous venons de parler, et ensuite aux appareils de distillation et de rectification qui y sont employés, et qui sont dus à M. Savalle.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

De la saccharification des matières amylacées; par M. BONDONNEAU.

J'ai montré, dans une précédente note, qu'il se produit, dans toute saccharification, trois dextrines isomériques; j'ai également indiqué la préparation des dextrines α et β pures (1); il me reste à indiquer les propriétés nouvelles de ces substances.

Les dextrines α et β pures, en solutions concentrées, 24 à 25° B. environ, refroidies à + 1°, se déposent au fond des appareils avec une apparence laiteuse; mais, par une élévation de température, ce précipité redevient transparent, et, agité avec la couche aqueuse supérieure, se dissout sans laisser traces de produits insolubles; une petite quantité de glucose n'empêche par la réaction, qui est enrayée par une plus forte dose de ce sucre.

L'action de la diastase sur la dextrine α est remarquable et explique la difficulté qu'on a d'apercevoir sa production dans le traitement de l'empois par cette substance. Une solution de dextrine α, additionnée de diastase, ne se colore plus par l'iode; après quinze minutes environ de contact à froid, le pouvoir rotatoire baisse de $\frac{1}{10}$, la quantité de glucose préexistant reste constante, la dextrine γ ne se forme pas dans cette réaction, ce qui montre que la diastase est sans action à froid sur la dextrine β formée dans cette expérience. A chaud, la dextrine α disparaît presque instantanément, même pour des solutions à

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXII, p. 112, et t. XXIII, p. 34.

25 et 30° B., et, par la prolongation de la chaleur, il se forme de la dextrine γ et du glucose, la diastase agissant dans ces conditions sur la dextrine β, dont une partie reste dans la liqueur.

Je ne suis par parvenu jusqu'ici à obtenir la dextrine γ pure ; les produits prenant naissance dans l'oxydation du glucose par les liqueurs cuivriques sont solubles dans l'alcool comme la dextrine; les solutions aqueuses traitées par la baryte et précipitées par l'alcool donnent également un mélange de deux produits. Sous l'influence de la levûre de bière, elle s'hydrate rapidement et fermente en même temps que le glucose préexistant; 1 kilogramme de glucose massé du commerce, en contenant 12 p. 100, n'a donné, après huit jours de fermentation active, que 40 grammes d'un sirop contenant du glucose, de la dextrine β dont j'avais constaté la présence dans la matière première, et enfin quelques grammes de dextrine γ dont j'aurais dû obtenir une centaine de grammes. Cette dextrine s'hydrate facilement en présence des acides dilués; l'hydratation se fait également par un contact prolongé avec l'eau froide. Une solution à 20 p. 100 d'alcool (pour empêcher les moisissures), renfermant pour 100 centimètres cubes glucose 23,70, dextrine γ 4,80, ne contenait après six mois que 2 pour 100 de dextrine; le reste s'était transformé en glucose; enfin, cette solution ayant été étendue d'eau, a donné, après deux mois, pour 100 centimètres cubes : glucose, 1,70; dextrine, γ 0,05; pouvoir rotatoire pour 0m,20 de longueur, 1°,85. En somme, les propriétés et les réactions de la dextrine γ se rapprochent beaucoup de celles des glucosanes de M. Berthelot.

La dextrine γ n'ayant pas été préparée à l'état pur, je n'ai pu en obtenir directement le pouvoir rotatoire, et j'ai été obligé de le déterminer, par calculs, de la déviation produite par son mélange avec le glucose.

De l'action de la diastase sur la dextrine α, et de la présence des trois isomères dès le début de la saccharification des matières amylacées, on peut conclure que ce n'est pas un dédoublement avec hydratation qui a lieu, mais que chaque molécule amylacée, pour arriver au terme extrême, le glucose,

est obligée de passer successivement par les produits suivants : amylogène, dextrine α. dextrine β et dextrine γ.

Sur un cas d'oxydation à froid de l'acide acétique, dans les liquides neutres ou faiblement alcalins, en présence des azotates et des phosphates de soude et de potasse; par M. Méhay.

Ayant eu occasion de préparer des solutions renfermant un mélange d'acétate et de nitrate de potasse, je fus surpris de constater, au bout de quelques jours, pendant lesquels les liquides avaient été abandonnés à eux-mêmes, un dégagement gazeux, analogue à un mouvement de fermentation alcoolique. Le gaz recueilli éteignait les corps en combustion, mais il n'était pas absorbé par la potasse ; j'en conclus, tout en me réservant d'en faire un examen plus approfondi, que ce devait être de l'azote.

La première expérienee avait été faite en saturant du carbonate de potasse du commerce par de l'acide acétique et de l'acide nitrique. En la renouvelant avec des produits purs, je n'obtins plus le même résultat : la solution des deux sels se conserva sans altération. Je ne doutai pas alors que le phénomène observé ne dût tenir à quelque corps étranger, renfermé dans le carbonate de potasse du commerce. Ayant constaté que ce corps renfermait du sulfate, du chlorure et du phosphate de la même base, j'introduisis chacun de ces corps dans une portion du mélange d'acétate et de nitrate purs Le sulfate et le chlorure me donnèrent des résultats négatifs : il n'en fut pas de même du phosphate, qui me permit de reproduire exactement le phénomène primitivement observé.

Enfin une nouvelle expérience fut faite en dissolvant dans l'eau de l'acétate de soude, du nitrate de soude et du phosphate de la même base : j'obtins le même résultat qu'avec les sels de potasse. C'est avec les sels à base de soude que j'ai surtout opéré dans les essais qui vont suivre. Je dois dire, d'ailleurs, que je ne suis pas encore parvenu à établir l'équation de la réaction observée.

J'ai opéré le plus souvent avec des liquides renfermant, par

litre, 6 grammes de chacun des trois sels à base de soude : on peut réussir avec des proportions différentes, mais il importe que les liquides soient toujours très-dilués. Dans les conditions ci-dessus, et à la température de 20 à 25°, la réaction commence ordinairement à se produire au bout de deux ou trois jours, et elle s'annonce par le dégagement d'azote; cependant, dans quelques expériences, ce dégagement ne s'est produit qu'au bout de sept à huit jours, sans que j'aie pu en reconnaître la cause.

Dès que ce dégagement gazeux commence, la liqueur devient alcaline; elle prend une teinte légèrement ambrée, et l'on voit se former peu à peu une matière insoluble, assez semblable, quant à son aspect physique, à la matière glaireuse ou à du blanc d'œuf : cette matière augmente, en même temps que l'alcalinité du liquide, jusqu'au moment où cesse le dégagement de gaz, ce qui demande souvent un temps assez long. Après la réaction, le liquide, devenu fortement alcalin, renferme une grande quantité de carbonate de soude. Dans mes expériences, la quantité d'acide carbonique ainsi formé aux dépens de l'acide acétique a varié beaucoup, mais le plus souvent l'acide carbonique existant dans le liquide, au moment où la réaction a paru s'arrêter, renfermait la moitié du carbone de l'acide acétique employé : je n'ai pu dépasser cette limite, en faisant varier les proportions des trois sels mis en présence.

Pour ce qui concerne la substance insoluble, je me suis borné, pour le moment, à constater les caractères suivants : 1° cette matière, lorsqu'on l'épure en la dialysant avec une petite quantité d'acide chlorhydrique, brûle en donnant d'abord un résidu charbonneux, lequel, après incinération complète, ne laisse que quelques centièmes de son poids de cendres; 2° elle est fortement azotée; l'ayant en effet soumise à l'essai par la chaux sodée (à défaut d'un outillage convenable pour un dosage à l'état de gaz), j'ai obtenu une quantité d'azote de 9,96 pour 100 : ce ne peut être d'ailleurs qu'un minimum; 3° elle est insoluble, ou tout au moins peu soluble, dans les solutions, même concentrées, de potasse ou de soude caustique; 4° elle est également insoluble dans l'alcool, qui la contracte comme

lorsqu'il agit sur les glaireux organiques, et particulièrement sur celui que produit la transformation du sucre connue sous le nom de *fermentation glaireuse :* en ajoutant 2 volumes d'alcool à 95° à un volume du liquide, on trouve la matière presque entièrement précipitée, et l'on peut ainsi la recueillir, soit sur un filtre, soit par décantation ; 5° elle se dissout au contraire dans l'acide chlorhydrique concentré et mieux encore dans l'acide sulfurique monohydraté, et forme ainsi des solutions desquelles on peut la précipiter au moyen d'un excès de potasse ou de soude caustique.

Quant à l'action de l'acide phosphorique, elle semble offrir quelque analogie avec celle des ferments, en ce sens que certaines limites de température sont nécesaires à la réaction. Ainsi j'ai constaté que, à 40°, la réaction est plus active qu'entre 20 et 25° ; une température de 70° suffit pour l'arrêter complétement.

La réaction ne se produit pas non plus lorsqu'on rend le liquide acide, même légèrement, au moyen d'une addition d'acide acétique ou d'acide nitrique; elle se produit, au contraire, lorsqu'on rend le liquide un peu alcalin, au moyen du carbonate de potasse ou du carbonate de soude; toutefois, elle se déclare moins promptement que lorsque le liquide est neutre au début. Il est assez remarquable que, au bout d'un mois, un liquide auquel on avait ajouté 15° de carbonate de soude par litre n'accusait pas de transformation, et conservait le même titre alcalimétrique, tandis qu'une autre portion du même liquide, non additionnée de carbonate de soude, avait acquis un titre beaucoup plus élevé. Ce fait ne peut guère s'expliquer que par l'influence du mouvement de décomposition sur les parties non décomposées, et semble ainsi confirmer, dans une certaine mesure, l'hypothèse des actions purement chimiques dans les phénomènes de fermentation.

L'industrie du nitrate de soude, ou salitre, dans l'Amérique du Sud; par M. V. L'Olivier.

L'existence des gisements de nitrate de soude de l'Amérique

du Sud a été signalée, dès 1821, par Mariano de Rivero; mais ce n'est que dix ans plus tard que leur exploitation s'est développée.

Le nitrate de soude naturel, ou *caliche*, en amas irréguliers et isolés, alternant avec des dépôts de sel commun et de borate de chaux, se rencontre à une altitude de 1,000 mètres environ, disséminé dans la Pampa qui longe le littoral de l'océan Pacifique, de 19° à 23°,30 de latitude sud. Longtemps on n'a connu que les gisements de la province de Tarapaca (Pérou); mais, il y a quelques années, on a découvert en Bolivie, au sud ceux d'Antofagasta, et au nord ceux du bassin du Loa.

Je crois impossible d'assigner l'époque à laquelle se sont produits ces immenses dépôts de nitrates alcalins; mais, après l'examen que je viens d'en faire, je n'hésite pas à en attribuer la formation à l'évaporation de lacs salés.

Une évaporation lente a pu produire le dépôt des couches complexes à base de nitrate de soude, qui constituent le *caliche*. Pendant ce dépôt, les eaux s'appauvrirent peu à peu en nitrate, tandis qu'il se formait des croûtes salines riches en chlorure de sodium, qui restaient en suspension dans le liquide. Un mouvement souterrain indiscutable, modifiant alors les ondulations du sol, dessécha ces lacs et sépara les eaux mères des dépôts formés, ou *calicheras*. Les croûtes salines qu'elles entraînèrent avec elles, accumulées contre les obstacles qu'elles rencontrèrent, formèrent des *salares* boursouflés et peu résistants. Les eaux mères retenues dans d'autres dépressions s'y évaporèrent et donnèrent naissance à d'autres *salares*, unis et compactes, plus riches en sel que les précédents.

Postérieurement enfin, descendirent des Andes des eaux qui recouvrirent d'alluvions les premiers dépôts; partout où elles atteignirent les matières salines, ces alluvions s'en saturèrent en acquérant une dureté exceptionnelle, et formèrent la *costra* qui recouvre la plupart des gisements de *caliche*.

A l'ouest des calicheras, les salares sont très-abondants; quelquefois, surtout à l'embouchure du Loa, j'ai trouvé des amas de sel presque pur; à l'est, et généralement à une altitude plus élevée, se rencontrent enfin ces gisements de borate de chaux

et de boronatrocalcite, que l'industrie sait aujourd'hui utiliser en les transformant en borax.

L'épaisseur relative du caliche et de la costra varient suivant les districts. Dans la province de Tarapaca, l'épaisseur de la costra dépasse souvent 1 mètre et 1m,50, tandis que dans le bassin du Loa, où l'épaisseur moyenne est de 0m,40, elle s'abaisse souvent à 0m,05 et 0m,10. L'épaisseur du caliche varie de 0m,30 à 2 mètres.

En outre des matières terreuses, le caliche renferme diverses matières salines, comme le montrent les analyses suivantes d'échantillons du bassin du Loa :

	I.	II.	III.
Nitrate de soude.	51,50	49,05	18,60
Sulfate de soude.	8,99	9,02	16,64
Chlorure de sodium.	22,08	28,95	33,80
— potassium. . .	8,55	4,57	2,44
— magnésium. . . .	0,43	1,25	1,72
Carbonate de chaux.	0,12	0,15	0,09
Silice et oxyde de fer.	0,90	2,80	3,00
Iodure de sodium.	»	traces.	»
Matières insolubles.	6,00	3,18	20,10

L'échantillon III, que l'on peut classer comme caliche inférieur, est en réalité de la costra. La teneur en nitrate de soude est variable. Certains caliches titrent 60 et 70 p. 100, et quelquefois même j'ai rencontré du nitrate de soude cristallisé.

Le minerai, extrait à la poudre et concassé, est soumis à un raffinage par dissolution, qui fournit le salitre marchand à 95 et 96 p. 100 de pur.

Aux anciennes *paradas* on a substitué aujourd'hui de grands appareils, *maquinas* pouvant produire jusqu'à 100 tonnes de salitre par vingt-quatre heures.

Le caliche, additionné d'eaux faibles fournies par le lavage des résidus, y est soumis à l'action de la vapeur ; la solution concentrée est alors envoyée aux cristallisoirs. Dans l'usine de la compagnie de Tarapaca, à la Noria, les eaux mères de cette opération sont évaporées et la masse saline que l'on en retire est traitée, comme le caliche, dans une *maquina* de plus petite dimension.

Enfin, dans la plupart des usines, les eaux mères des der-

nières opérations, riches en iodate, sont traitées pour en extraire l'iode; mais les procédés employés sont tenus secrets. La seule usine de la compagnie de Tarapaca en produit annuellement 1,000 quintaux.

Le prix de revient du salitre ou nitrate de soude varie de 90 à 130 francs la tonne, et celui de l'iode de 3fr,25 à 4fr,50 le kilogramme.

On comptait l'année dernière, au Pérou, 131 établissements, dont 59 avec de nouveaux appareils. En complète activité, ils auraient pu produire annuellement 780,000 tonnes de salitre; mais la production n'a jamais dépassé 300,000 tonnes. Sur cette quantité, la France en importait, en 1874, 47,873 tonnes; dans les huit premiers mois de 1875, l'importation a déjà atteint 44,840 tonnes.

Eau de la Vanne et eaux distillées. Essai du sel de saumure; par M. É. MONIER.

L'eau de la Vanne, qui est remarquable par sa pureté et sa limpidité, ne renferme qu'une très-faible proportion de matières organiques. Comme l'eau de la Dhuys, elle ne décompose à chaud que 0,5 à 0,6 de milligramme de permanganate par litre; cet essai pourra se faire en prenant les précautions déjà indiquées dans une précédente note. A la température ordinaire, l'eau de la Vanne, très-faiblement colorée par un demi-millionième du réactif précédent, conserve sa couleur rosée pendant quelques mois. Certaines eaux distillées du commerce réduisent beaucoup plus facilement le permanganate; si un appareil distillatoire en métal ne sert que rarement, il peut s'introduire dans le serpentin des poussières organiques, qui seront ensuite entraînées par la vapeur. J'ai essayé de ces eaux, qui décomposaient huit à dix fois plus de permanganate que l'eau de la Vanne; elles produisaient, lorsqu'on les conservait pendant quelque temps, des moisissures ou flocons blancs.

En distillant l'eau de la Vanne ou de la Dhuys, à l'aide d'ap-

pareils de verre, on obtiendra un liquide ne réduisant pas la moindre trace de ce réactif. En général, lorsqu'on voudra avoir une eau très-pure, il faudra faire usage de la cornue de verre, et, si l'eau renferme quelques traces d'hydrogène sulfuré, il faudra y ajouter 5 à 6 milligrammes de permanganate par litre, puis opérer la distillation (1).

Pour constater la sensibilité du réactif précédent, il suffira de dissoudre 1 milligramme de tannin dans 1 litre d'eau de la Vanne, soit 1 millionième; de chauffer cette eau à 90° environ, et d'y verser quelques gouttes de permanganate titré. Cette liqueur sera aussi facilement réduite que par un sel de fer au minimum.

Matières organiques du sel marin. — On reconnaîtra facilement la pureté du chlorure de sodium, sous le rapport des matières organiques par le permanganate; il sera surtout précieux pour la recherche du sel de saumure, renfermant beaucoup de substances putrides. Pour faire cet essai, on prend 10 grammes de sel qu'on dissout dans 200 centimètres cubes d'eau; on acidule avec 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique, on porte la solution à 90° environ, et l'on y verse la liqueur titrée (2). Si le poids réduit de permanganate ne dépasse pas 1 milligramme, on en conclura que le sel est pur; dans le cas contraire, le produit renfermerait des matières organiques ou des traces d'iodure (3).

Influence de l'effeuillage sur la végétation de la betterave. Formation du sucre dans les végétaux; par MM. Viollette, Cl. Bernard, Duchartre, Corenwinder, Cham-

---

(1) L'eau de la Seine, recueillie à Bercy, décompose $4^{mg},5$ par litre;
L'eau du canal Saint-Martin, 8 à 9 milligrammes;
Le puits artésien de Passy, $1^{mg},2$;
L'eau du collecteur d'Asnières, 90 milligrammes environ.

(2) Cette liqueur titrée, qui pourra servir également pour l'essai des eaux, se prépare en dissolvant 1 gramme de permanganate cristallisé bien pur dans un litre d'eau.

(3) Dans les essais de sels, il ne sera pas nécessaire de filtrer la solution; le réactif agira ainsi sur les matières organiques solubles ou insolubles.

PION et PELLET, BOUSSINGAULT, PASTEUR et BERTHELOT. — M. Viollette, doyen de la Faculté des sciences de Lille, a communiqué à l'Académie des sciences (1) les résultats d'expériences qu'il a faites en vue de reconnaître si l'effeuillaison exerce, comme le pensent les cultivateurs, une influence défavorable sur le développement des betteraves et sur la proportion de sucre qu'elles renferment. Les analyses de ce chimiste ont été résumées dans deux tableaux qui réunissent, l'un ceux que lui a donnés l'examen de 37 betteraves effeuillées trois fois pendant le cours de leur végétation, l'autre ceux qu'il a constatés sur 40 betteraves venues dans les mêmes conditions que les premières, mais dont le développement s'était effectué sans qu'on leur eût enlevé une seule feuille. Déduisant de chacune de ces deux séries d'analyses la proportion moyenne de sucre, M. Viollette a vu qu'elle était de 13,11 pour la série des betteraves qui étaient venues dans les conditions normales, et seulement de 10,54 pour la série de celles qui avaient été effeuillées à trois reprises différentes; comme, d'un autre côté, les betteraves de la première série formaient, en somme, un poids notablement supérieur à celui des betteraves de la seconde série, il en a conclu que l'enlèvement des feuilles nuisait tout autant à la formation de la matière végétale en général qu'à celle du sucre en particulier. Enfin ces deux résultats généraux lui ont paru établir que la matière saccharine est produite dans et par les feuilles, d'où elle serait ensuite simplement transportée dans le corps même de la betterave. Voici des expériences qui méritent d'être signalées :

Betteraves effeuillées.

Le rendement à l'hectare est de 23,425 kilogrammes.

Le poids variant de 120 à 480 grammes, le sucre a varié de 12,082 à 8,48 kilogrammes.

La moyenne arithmétique est de 10,54.

Betteraves non effeuillées.

Le rendement à l'hectare est de 44,950 kilogrammes.

Le poids variant de 80 à 960 grammes, le sucre a varié de 15,88 à 10,26 kilogrammes.

La moyenne arithmétique en sucre est de 13,11 kilogrammes.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXI, p. 594, 1875.

M. Cl. Bernard (1) a contesté la légitimité de ces conclusions de la manière suivante : Si toutes les betteraves effeuillées, sans exception, s'étaient montrées plus pauvres en sucre que les betteraves non effeuillées, les résultats analytiques seraient très-convaincants; mais il n'en est pas ainsi. Les nombres donnés par M. Viollette apprennent que les betteraves effeuillées ont été trouvées tantôt plus pauvres, tantôt plus riches que les betteraves non effeuillées. Ainsi, il y a des racines effeuillées qui contiennent 12,66 et 12,80 de sucre, tandis que les betteraves normales non effeuillées n'en renferment que 10,26, 10,98 pour 100. Or, si, en comparant les betteraves effeuillées les plus pauvres en sucre avec les betteraves non effeuillées plus riches, on peut dire que l'effeuillage a amené la diminution du sucre, que dira-t-on quand on comparera, au contraire, des betteraves effeuillées plus riches en sucre avec des betteraves normales non effeuillées plus pauvres ? Faudra-t-il admettre que l'effeuillage, dans ce dernier cas, a produit l'augmentation du sucre, et conclure que la matière sucrée se forme dans la racine de la plante? M. Cl. Bernard ne le pense pas. C'est pourquoi il considère qu'au point de vue physiologique la méthode de statistique suivie par M. Viollette n'est nullement concluante.

M. Duchartre (2), reprenant les deux tableaux dans lesquels M. Viollette a consigné les résultats de ses expériences, a rangé les betteraves qui y figurent, non pas au hasard, mais dans un ordre déterminé par le poids auquel chacune d'elles était arrivée, soit qu'elle eût conservé ses feuilles, soit qu'elle eût subi trois effeuillaisons successives, et il a pleinement confirmé les résultats de M. Viollette, c'est-à-dire que l'effeuillaison nuit à la fois au développement en grosseur de la betterave et à sa richesse en sucre. Ces conclusions ont été confirmées d'abord par M. Corenwinder (3) qui a constaté qu'en 44 jours et après l'ablation complète de leurs feuilles, des betteraves avaient perdu près de 45 pour 100 de sucre qu'elles contenaient au

(1) *Loc. cit.*, p. 698.
(2) *Loc. cit.*, p. 915.
(3) *Loc. cit.*, p. 1142.

moment de l'effeuillaison, puis par MM. Champion et Pellet (1) qui, sans adopter d'une manière absolue la théorie de M. Viollette sur la formation du sucre dans les feuilles de betteraves, ne considèrent pas moins l'effeuillage de cette plante comme défavorable et au développement de la racine et à la formation du sucre.

Mais pendant ces débats la question prit incidemment une direction un peu différente. M. Cl. Bernard ayant soutenu que la méthode des moyennes, recommandée par M. Viollette, ne suffisait pas pour prouver que le sucre de la betterave se formait plutôt dans les feuilles que dans les racines, M. Duchartre (2) s'appliqua à démontrer que, d'une manière générale : 1° la formation d'un principe sucré, amidon ou glucose, dans les feuilles et plus généralement dans les organes verts, est le préliminaire essentiel de l'accumulation des matières de réserve : sucre, amidon, inuline, dans certains organes, tels que la racine de betterave; 2° que la racine de betterave est un organe de dépôt pour le sucre, de même que le tubercule de pomme de terre en est un pour l'amidon ; 3° que dans le cas spécial de la betterave, c'est à l'état d'amidon que se produit, dans les feuilles, l'hydrate de carbone qui, déjà dans le pétiole, se rencontre en grande quantité à l'état de glucose, et que l'action spéciale des cellules de la racine n'aura qu'à faire passer à l'état de sucre de canne ou saccharose.

M. Boussingault (3) considère que le sucre accumulé dans certains organes a été élaboré dans les feuilles ; il cite, à cet effet, l'agave qui, avec des racines très-peu développées, n'a pas de tige : le sucre, consistant en grande partie en saccharose, y est donc formé et emmagasiné dans les feuilles.

M. Pasteur (4) comprend très-bien que l'amidon se transforme en glucose; mais comment celui-ci se convertit-il en sucre de canne? Voilà où commence l'incertitude. En effet, on sait que le sucre de canne est un produit complexe que les

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXI, p. 1212, 1875.
(2) *Loc. cit.*, p. 1065.
(3) *Loc. cit.*, p. 1070.
(4) *Loc. cit.*, p. 1071.

acides font passer à l'état de glucose déviant le plan de polarisation à droite, et en sucre proprement dit qui le dévie à gauche. L'amidon qui donnerait directement du sucre de canne serait, d'après M. Pasteur, un amidon inconnu jusqu'ici des chimistes.

Pour M. Berthelot (1) il existe deux glucoses isomères dans les feuilles de divers végétaux, aussi bien que dans les fruits en maturation; or, si l'on croit que le sucre de canne ordinaire ne se forme pas de prime saut dans les végétaux, on peut y admettre la présence simultanée du glucose et du lévulose, et non du glucose seul. Il est bien possible alors que le végétal fabrique ainsi du sucre de canne. C'est ce que MM. Berthelot et Buignet ont constaté dans les oranges détachées de l'arbre qui renferment du sucre de canne en quantité d'autant plus grande qu'elles sont plus mûres.

En résumé, s'il est prouvé maintenant que l'effeuillage de la betterave enraye le développement de la racine et diminue sa richesse en sucre, la manière dont les sucres se produisent dans les végétaux n'est pas aussi facile à expliquer qu'on pourait le supposer *à priori* : c'est que la transformation naturelle des hydrates de carbone en matière saccharine n'est peut-être pas identique pour toutes les espèces végétales : il y a là un inconnu que la chimie appliquée à l'agriculture finira sans doute par dégager un jour. L.

Sur les phosphates de sesquioxyde de fer et d'alumine; par M. Millot. — Le *phosphate de fer*, $2PO^5, Fe^2O^3, 8HO$, s'obtient par la réaction de l'acide phosphorique hydraté sur l'hydrate d'oxyde de fer ou l'oxyde de fer calciné. Cette réaction s'accomplit lentement à froid; on la facilite en plaçant le mélange dans une étuve chauffée à 100°. Si la quantité d'acide phosphorique n'est pas suffisante, on en ajoute de nouveau. On obtient, après lavage et séchage à 100°, une poudre cristalline blanc jaunâtre insoluble dans l'acide acétique, soluble dans le

(1) *Loc. cit.*, p. 1072.

citrate d'ammoniaque ammoniacal, les alcalis et les carbonates alcalins.

On peut obtenir le phosphate anhydre, $2PO^5, Fe^2O^3$, en calcinant un sel de sesquioxyde de fer avec un excès d'acide phosphorique et lessivant la masse.

Le *phosphate de fer*, $3PO^5$, $2Fe^2O^3$, $8HO$, s'obtient en chauffant une solution de sulfate de sesquioxyde de fer et du phosphate acide d'ammoniaque ; on filtre et on lave bouillant. Le phosphate calciné est gris bleuâtre, facilement soluble dans les acides.

On connaît depuis longtemps le phosphate PO^5, Fe^2O^3, $4HO$, qui est blanc et gélatineux et que l'on obtient en précipitant un sel de sesquioxyde de fer par le phosphate de soude, et le phosphate $2PO^5$, $3Fe^2O^3$, $8HO$ que l'on prépare en précipitant la solution acide d'un des sels précédents par l'ammoniaque. Ce sel se distingue des sels précédents par son insolubilité complète dans le citrate d'ammoniaque ammoniacal.

Le *phosphate d'alumine* $2PO^5$, Al^2O^3, $8HO$, peut être préparé en traitant à froid le phosphate $3PO^5$, $2Al^2O^3$, $16HO$, par 2 équivalents d'acide phosphorique hydraté ; on dessèche, on lave et l'on recommence le traitement à l'acide phosphorique.

Le *phosphate d'alumine* $3PO^5$, $2Al^2O^3$, $16HO$, s'obtient en portant à l'ébullition un mélange limpide de 2 équivalents de sulfate d'alumine et de 3 équivalents de phosphate acide d'ammoniaque. On filtre et on lave bouillant, car ce sel se redissout à froid. Il est indispensable d'ajouter de l'acide sulfurique libre, autrement le précipité est souillé d'un excès d'alumine.

PO^5, Al^2O^3, $2HO$ s'obtient par la précipitation d'un sel d'alumine par le phosphate de soude.

Ce sel est de tous les phosphates de fer et d'alumine le plus soluble dans le citrate et l'oxalate d'ammoniaque.

$2PO^5$, $3Al^2O^3$, $8HO$. Pour le préparer on précipite une solution acide d'un des sels précédents par l'ammoniaque, sans en mettre un excès.

Ces produits sont tous insolubles dans l'acide acétique, solubles dans le citrate d'ammoniaque ammoniacal, l'oxalate d'ammoniaque, les carbonates alcalins et l'ammoniaque.

Sur un alcool hexylique secondaire; par M. OEchsner de Coninck. — Lorsqu'on distille des quantités assez considérables de butyrate de chaux, il se produit un liquide huileux qui, traité successivement par le carbonate de soude et le bisulfite de soude, fournit des cristaux desquels on peut extraire divers composés (acétones butyriques) tels que le *méthylbutyryle*, C^4H^7O, CH^3 (Friedel) qui bout vers la température de 111°, l'*étylbutyryle*, C^4H^7O, C^2H^5 (Friedel), le *propylbutyryle* ou butyrone, C^4H^7O, C^3H^7 (Chancel) (1). On sait que la butyrone est une huile incolore, limpide, d'une odeur pénétrante. Elle bout à 144°; sa densité est de 0,83.

M. Oechsner de Coninck a préparé l'éthylbutyryle découvert par M. Friedel, en distillant 2 kilogrammes de butyrate de chaux par portion de 150 grammes, et il a obtenu ainsi un produit qui, soumis à de nombreuses distillations méthodiques, a fourni du méthylbutyryle, du butyral, une quantité considérable de butyrone et 80 grammes d'un liquide limpide, d'une odeur éthérée assez forte, très-réfringent, et passant à la température de +122°-124°. Ce dernier liquide était l'éthylbutyryle pur d'une densité de 0,833.

Cette acétone, soumise à l'hydrogénation, n'a pas tardé à se transformer en un liquide jaune orangé d'une odeur plus faible que celle de l'éthylbutyryle. On l'a desséché puis soumis à une série de distillations fractionnées, et l'on a obtenu à +134° un liquide limpide, très-mobile, réfringent, d'une odeur éthérée agréable, d'une saveur brûlante et dont la composition est exprimée par la formule $C^6H^{14}O$. Ce liquide est un alcool hexylique (2) appartenant à la classe des alcools secondaires. Sa formation est en effet semblable à celle de l'alcool isopropylique que M. Friedel a obtenu en fixant 2 atomes d'hydrogène sur l'acétone ordinaire.

L'alcool hexylique ou plutôt isohexylique est soluble dans l'éther et dans l'alcool ordinaire, à peine soluble dans l'eau. Sa densité est à zéro de 0,83433 et à 20° de 0,81825.

Traité par l'acide iodhydrique et l'acide acétique anhydre, le

(1) Voir ce recueil, t. VII, p. 116, et t. XIII, p. 462.

(2) L'alcool hexylique, extrait des alcools de marc de raisin, bout à 155°.

nouvel alcool s'éthérifie avec la plus grande facilité. L'iodure est un liquide coloré en rouge bouillant de 164 à 166°. L'acétate est un liquide incolore d'odeur agréable bouillant de 149 à 151°.

Dans le cours des premières distillations fractionnées l'auteur a obtenu, de 252 à 255°, un liquide huileux, incolore, d'une odeur légèrement camphrée qui a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^{12}H^{26}O^2$. Ce corps est une *pinacone* et sa formation semble due à l'union de deux molécules d'éthylbutyryle avec fixation d'un atome d'hydrogène sur chacune de ces molécules (1).

Sur la préparation de l'acide bromhydrique gazeux; par M. Bertrand. — L'auteur a constaté que si, au lieu d'employer un bromure alcalin, on fait réagir l'acide sulfurique sur un bromure alcalino-terreux, le bromure de calcium, par exemple, additionné d'une petite quantité d'eau, l'acide bromhydrique qui se produit n'est pas décomposé et la préparation de cet acide peut s'effectuer. On emploie 100 grammes de bromure de calcium, 50 grammes d'eau et 100 grammes d'acide sulfurique.

Si l'on remplace l'acide sulfurique par l'acide phosphorique trihydraté concentré, on peut employer les bromures alcalins; la réaction marche convenablement en traitant, par exemple, 100 grammes de bromure de potassium par 100 grammes d'acide phosphorique sirupeux, mélangés à 300 grammes d'eau. L'acide phosphorique très-concentré décompose l'acide bromhydrique; avec de l'acide convenablement étendu, on n'observe qu'une légère trace de brome au commencement.

Sur l'inactivité optique du sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux; par MM. A. Girard et

(1) La *pinacone* ordinaire, découverte par M. Fittig, dans les produits de l'action du sodium sur l'acétone, se présente sous la forme de beaux cristaux incolores, d'une légère odeur camphrée, solubles dans l'eau. C'est M. Staedeler, qui lui a donné le nom singulier de *pinacone* pour rappeler la propriété qu'elle possède de former un hydrate cristallisé en tables (πιναξ).

LABORDE. — M. Dubrunfaut a depuis longtemps émis l'opinion que le sucre réducteur ne possède, excepté dans les mélasses exotiques, aucun pouvoir rotatoire (1); d'un autre côté, beaucoup de chimistes considèrent ce produit comme constitué simplement par le sucre interverti et comme possédant un pouvoir rotatoire gauche égal aux 0,380 du pouvoir droit que possède le saccharose. Cette question est extrêmement importante au point de vue de l'impôt sur les sucres.

Les auteurs ont entrepris l'examen de cette question et ils ont reconnu que non-seulement l'opinion de M. Dubrunfaut est la seule vraie, mais encore qu'elle s'applique aux mélasses exotiques. C'est sur les produits de la canne que leurs recherches ont porté; on sait qu'ils renferment souvent des proportions notables de sucre réducteur.

Les auteurs ont opéré par pesées au lieu des liqueurs titrées. Après avoir établi au polarimètre la richesse saccharine du produit sucré, ils en ont traité à l'ébullition une quantité déterminée par un excès de liqueur cuprique; le protoxyde de cuivre fourni par la réduction a été ensuite pesé. D'un autre côté, ils ont inverti par l'acide chlorhydrique une autre quantité du produit et ils l'ont traitée de même. Ils ont obtenu ainsi le poids de saccharose réel contenu dans les produits examinés. Ils ont trouvé dans plusieurs analyses faites sur les sirops obtenus en clairçant les sucres, de 9,41 à 29,14 de sucre réducteur. Le saccharose indiqué par l'analyse cuprique a été de

(1) Dans une note adressée à l'Académie des sciences, M. Maumené a protesté contre l'opinion que les auteurs attribuent à M. Dubrunfaut. Selon M. Maumené, M. Dubrunfaut a exprimé la pensée que les glucoses du sucre inverti *altéré* se trouvent en proportions optiques égales, le plus souvent sinon toujours dans les sucres même issus de la canne; cela ne s'accorderait en rien avec l'assertion de MM. Girard et Laborde. M. Maumené critique ensuite les expériences de ces chimistes.

Il existe, suivant ce dernier chimiste, dans les sucres deux variétés de sucre neutre : l'une réductrice des liqueurs tartro-alcalines de cuivre : c'est celle qui dominait dans les échantillons analysés par MM. Girard et Laborde; l'autre, aussi dénuée d'action sur le réactif dont il s'agit que sur la lumière polarisée. Cette seconde variété, M. Maumené l'a trouvée dans plusieurs sucres commerciaux, et tout récemment il vient d'analyser un sucre où elle existe dans la proportion de près de 11/180e. P.

35,41 à 78. Le polarimètre a donné à peu près les mêmes résultats. Dans deux expériences, faites sur les sucres eux-mêmes, la quantité de sucre réducteur a été de 8 à 10.

Les résultats obtenus avec les mélasses de sucreries ou de raffineries ont démontré l'inactivité optique du sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux.

Le sucre réducteur n'exerçant pas d'action sensible sur la lumière polarisée, est par conséquent incapable d'influencer les résultats fournis par le polarimètre relativement à la richesse saccharine des produits commerciaux.

Des causes d'insuccès dans la recherche de minimes quantités d'iode; par M. Chatin. — Les recherches déjà anciennes de M. Chatin sur l'existence de petites quantités d'iode dans la plupart des corps de notre planète (eaux, plantes, animaux, terre arable, minerais, métaux, etc.) ont donné lieu à de vives controverses. L'auteur a donc pensé qu'il pouvait être utile de faire connaître les précautions qu'il importe de prendre quand on se livre à ces analyses. Il a choisi comme exemple la recherche de l'iode dans une eau potable, les opérations pour reconnaître la présence de l'iode dans les autres matières pouvant être ramenées à celles qu'exige l'examen de l'eau :

1° On précipite par un excès de *carbonate de potasse pur* les sels solubles de chaux et de magnésie. L'iode étant ainsi fixé, se retrouvera dans le résidu de l'évaporation auquel on donnera un petit coup de feu pour détruire les matières organiques. On sépare les carbonates terreux par décantation, on fait évaporer le liquide, en ayant le soin de chauffer doucement vers la fin de l'évaporation afin d'éviter toute projection de résidus solubles.

2° L'excès de carbonate de potasse restant après la précipitation des sels calcaires et magnésiens doit être d'autant plus grand que la proportion des matières organiques est plus forte. Dans le cas d'une addition insuffisante de carbonate alcalin, l'iode se dégage pendant la calcination.

3° On traite à plusieurs reprises par l'alcool à 90° le résidu alcalin laissé par l'évaporation de l'eau, on réunit les liqueurs

alcooliques de lavage dans une grande capsule, on y ajoute la moitié environ de son volume d'eau distillée *pure* et l'on procède à l'évaporation à une douce température en agitant fréquemment. Si l'on n'ajoutait pas d'eau, la solution alcoolique grimperait le long des parois de la capsule. Il importe de ramener au fond de celle-ci les parties qui se déposent sur les parois à mesure que l'évaporation fait baisser le niveau du liquide.

Après avoir détruit par une calcination modérée dans une petite capsule la matière organique qui a échappé à la première calcination, le résidu restant au fond de la capsule doit être incolore et à peine perceptible. S'il était en quantité très-appréciable, il faudrait reprendre encore par l'alcool.

4° La dernière condition, indispensable comme les précédentes, est de ne dissoudre le résidu que dans *une ou deux gouttes d'eau distillée*, qu'on promènera à l'aide d'un agitateur en verre, sur le fond de la capsule, de façon à dissoudre tout l'iodure déposé : avec l'extrémité de l'agitateur, on fait alors trois ou quatre parts, dont l'une sera laissée au fond même de la capsule ; les autres gouttelettes seront déposées sur des assiettes, des capsules ou des fragments de porcelaine. Ces gouttelettes seront ensuite additionnées, l'une avec du chlorure de palladium, et les autres, après y avoir ajouté un peu d'empois d'amidon récent, seront touchées avec précaution, l'une avec de l'acide nitrique, une autre avec de l'acide sulfurique. L'eau chlorée ne produit de coloration bleue que si la proportion d'iode est notable. On peut aussi employer le perchlorure de fer conseillé par M. Bonis.

On constate la présence de l'iode dans les terres, les minerais, les métaux, etc. en traitant ces corps préalablement divisés par une solution bouillante de carbonate de potasse et en opérant ensuite comme ci-dessus.

Quant aux eaux salines et aux eaux de puits, le mieux est de les distiller aux trois quarts après les avoir additionnées de perchlorure de fer, et de recueillir le produit de la distillation dans un récipient contenant du carbonate de potasse. On opère ensuite comme précédemment.

M. Chatin conseille enfin de faire des analyses à *blanc* pour s'assurer de la pureté des réactifs.

Nous avons suivi dans nos recherches sur les eaux potables les indications de l'auteur, et nous avons pu constater ainsi la présence de très-faibles quantités d'iode. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur la recherche des alcaloïdes au moyen de la chaux et de l'éther; par M. Paul CAZENEUVE. — M. Cazeneuve a cherché à mettre en lumière la valeur de la chaux et de l'éther employés, comme moyen d'investigation, toutes les fois qu'on veut s'assurer de la présence d'un alcaloïde dans une substance végétale.

Une partie de la poudre végétale, humectée et additionnée de la moitié de son poids de chaux éteinte, est séchée à l'air libre, une autre au bain-marie. Les poudres végéto-calcaires sont traitées séparément par l'éther à 65°. Celui-ci, soumis à l'évaporation spontanée, donne un résidu que l'on doit examiner au microscope. On cherche sous l'instrument à le dissoudre dans l'eau acidulée.

Avant d'évaporer le liquide éthéré, il est bon d'en traiter une partie par une solution d'acide oxalique dans l'éther; un grand nombre d'alcaloïdes donnent des oxalates insolubles dans ce liquide. Un trouble éveillera aussitôt l'attention. L'absence de trouble ne sera pas évidemment une preuve de l'absence d'alcaloïde. Dans les cas exceptionnels, on peut avoir un précipité d'oxalate de chaux, la chaux ayant été entraînée dans le traitement éthéré à l'état d'oléate et de résinate de chaux. Les caractères si tranchés de l'oxalate de chaux ne permettent aucune confusion. Il suffira de reprendre par l'eau pour dissoudre l'oxalate acide d'alcaloïde et le distinguer ainsi de l'oxalate de chaux.

M. Cazeneuve fait d'abord remarquer qu'un grand nombre d'alcaloïdes sont solubles dans l'éther, puis il admet que ceux qui sont insolubles dans ce liquide peuvent s'y dissoudre dans les conditions qui viennent d'être énoncées. Il explique ce fait par

l'état de division extrême sous lequel se trouve le principe immédiat mis brusquement en liberté dans le tissu végétal. La morphine cristallisée est, dit-il, insoluble dans l'éther, et lorsqu'on traite l'opium par la chaux et l'éther, on entraîne des quantités notables de morphine. L'éther qui, comme véhicule extracteur, est trop dispendieux, peut être remplacé par les huiles de houille ou de pétrole qui ont un pouvoir dissolvant considérable.

Le procédé éthéro-calcaire qu'a étudié M. Cazeneuve n'est pas un procédé d'extraction, mais un procédé général d'investigation.

La variété des principes neutres fera peut-être que quelques-uns seront modifiés par le traitement calcaire, malgré la dessiccation à la température ordinaire conseillée dans l'essai. On s'exposerait à enlever par l'éther un produit de dédoublement ou de modification quelconque, résultant de la chaux sur un principe immédiat préexistant dans la plante. Toujours est-il que l'apparition d'un produit cristallisé donnera l'éveil et appellera l'attention sur un produit végétal. Nous devons ajouter que dans un grand nombre de cas, la chaux, n'ayant à froid qu'une faible activité, saturera les acides, décomposera les sels à bases organiques et restera sans action nuisible vis-à-vis du principe immédiat cristallisé et défini, à fonction plus ou moins complexe, contenu dans la cellule végétale.

Quant aux alcaloïdes, aucun ne sera modifié dans sa constitution par la chaux. Ceux-là mêmes qui sont volatils seront retenus par le mélange calcaire desséché à la température ordinaire. M. Glénard ne nous a-t-il pas fait connaître par cette méthode la conicine dans les feuilles de ciguë ?

Les quelques essais faits par M. Cazeneuve ont porté déjà ce chimiste à modifier le procédé d'extraction de la solanine des germes de la pomme de terre; il a isolé par la chaux et l'alcool, la rhéadine du coquelicot que Hesse prépare par un procédé beaucoup plus long. Par la même méthode, il a isolé un principe immédiat parfaitement cristallisé et défini du bois de santal rouge; il a séparé de la racine de thapsia un produit nettement cristallisé dont il n'a pas encore fait l'étude.

Ces résultats parlent en faveur du procédé éthéro-calcaire,

et à côté du procédé de Stass, avantageux dans certaines circonstances, il faut toujours, d'après M. Cazeneuve, y avoir recours simultanément, lorsqu'on veut interroger un produit végétal nouveau.

Sur la purification de l'acide salicylique; par M. Thresh. — En faisant des expériences avec de l'acide salicylique du commerce coloré en rouge, M. Thresh a trouvé un moyen facile et économique de le décolorer, en le faisant dissoudre à chaud dans quatre fois son poids de glycérine et en y ajoutant un excès d'eau froide. La matière colorante reste en dissolution, et l'acide salicylique se précipite à l'état de pureté. En le lavant à l'eau froide, l'exprimant dans du papier à filtrer et le séchant à l'étuve, on l'obtient sous forme d'aiguilles prismatiques incolores ayant une saveur acide, astringente, légèrement sucrée.

Sur un extrait purifié de réglisse; par M. Ungewitter. — M. Ungewitter a constaté que lorsqu'on fait digérer préalablement le bois de réglisse dans l'alcool à 90° C., on en sépare un principe résineux d'un goût âcre et désagréable, et que l'extrait que l'on prépare ensuite à l'aide de l'eau chaude possède une saveur agréable et très-douce.

Sur la préparation de l'acide sulfovinique et des sulfovinates; par M. Phipson. — On mêle, sans précautions spéciales, volumes égaux d'acide sulfurique et d'alcool, puis on maintient le mélange pendant huit à dix heures vers 100°. On le laisse refroidir et on le verse par très-petites portions dans 20 fois son volume d'eau froide. C'est cette solution qu'on sature par la chaux en léger excès; on filtre; on chauffe au bain-marie avec un peu de carbonate de chaux pendant une demi-heure; on évapore au-dessous de 100° jusqu'à cristallisation, puis on abandonne la capsule dans un endroit sec.

Essai rapide des quinquinas; par M. Landry. — Ce procédé est analogue à celui de M. Herbelin que nous avons in-

diqué t. XXI, p. 498, de ce recueil. La manière d'opérer est des plus simples. On prend 10 grammes de quinquina grossièrement pulvérisé que l'on met dans une capsule avec 20 grammes d'ammoniaque; on remue pendant quelques minutes avec une baguette en verre, puis on y ajoute 15 centimètres cubes environ d'éther rectifié à 65°. On agite, on laisse déposer et l'on décante l'éther dans une petite capsule; la chaleur de la main suffit pour faire évaporer l'éther. On recommence cinq ou six fois la même opération, en ayant soin de n'ajouter une nouvelle dose d'éther que lorsque la précédente est complétement évaporée. Il suffit alors de chauffer légèrement la capsule au-dessus de la flamme d'une lampe à esprit-de-vin pour chasser le peu d'humidité que le froid de l'évaporation y a fait condenser, et l'essai est terminé. La différence de poids de la capsule, avant et après l'opération, donne le titre du quinquina.

Après avoir épuisé le quinquina au moyen de l'éther, on peut aussi y doser la cinchonine, en recommençant avec du chloroforme, et en opérant comme ci-dessus; seulement l'évaporation est beaucoup plus longue.

Sur le dosage de l'acide azotique dans l'eau; par M. F. Gramp. — L'auteur emploie le dosage basé sur la réduction de l'acide azotique à l'état d'ammoniaque et sur le dosage de celle-ci au moyen d'une solution d'acide sulfurique titré. Il a étudié comparativement les procédés qu'on a proposés pour transformer l'acide azotique à l'état d'ammoniaque, et il a trouvé que l'amalgame de sodium, en présence d'un excès de potasse, est le meilleur réducteur dans ce cas. En employant $0^{gr},1$ de nitrate de potasse dissous dans 60 grammes d'eau, 40 grammes d'amalgame de sodium et 5 grammes de potasse, il a constaté qu'au bout d'une heure l'acide nitrique est toujours réduit *complétement* à l'état d'ammoniaque; il a trouvé de plus qu'on ne perd pas d'azote et qu'on retrouve, à l'état d'ammoniaque, la *totalité* de l'azote existant dans la solution. Il ne se dégage donc pas de composés azotés volatils (oxydes azoteux et azotique).

Poudre contre l'urticaire; par M. le Dr Hardy.

Fécule de pomme de terre.	80 grammes.
Oxyde de zinc pulvérisé.	4 —
Camphre pulvérisé.	4 —

On mêle. Pour calmer les démangeaisons de l'urticaire, on lotionne souvent la peau avec de l'infusion tiède de fleurs de sureau, puis on la saupoudre avec le mélange ci-dessus. Dans les cas rebelles et pour éviter la récidive, l'auteur prescrit la préparation arsenicale à l'intérieur.

Poudre contre les rhumes de cerveau; par M. le Dr Geneuil.

	gr.
Bromure de camphre finement pulvérisé.	2,00
Poudre d'iris de Florence.	4,00
Tannin.	0,10

On mêle. Par prises dans la journée, pour combattre les rhumes de cerveau.

(*Union méd.*)
T. G.

Sur le baume de Tolu; par M. Gossart, pharmacien et professeur de chimie à Arras.

Tous les pharmaciens ont reconnu que par le procédé suivi jusqu'à ce jour, le baume de Tolu que l'on rejette est loin d'être épuisé ; j'ai fait sur cette question des recherches qu'il me paraît utile de publier.

J'ai mis 50 grammes de baume de Tolu et 500 grammes d'eau distillée dans une cornue de 1 litre de capacité posée sur une grille métallique à laquelle j'ai adapté un réfrigérant de Liebig, placé de façon à faire retourner une partie des vapeurs; après ce réfrigérant j'ai mis un flacon plongé dans l'eau froide, puis un tube à boules contenant un peu d'alcool. J'ai fait bouillir à feu nu en ayant le soin de refroidir de façon à faire refluer dans la cornue une partie seulement des vapeurs;

ce qui passait se condensait dans le récipient, l'alcool placé dans le tube à boules terminant l'appareil retenait les principes très-fugaces. L'opération a très-bien marché et l'ébullition dispense d'agitateur. Après une heure j'ai cessé le feu, j'ai laissé refroidir en ajoutant de l'eau pour rétablir le niveau. Le lendemain l'eau était remplie de cristaux blancs. J'ai pu les séparer de la résine et j'ai filtré; séchés à une douce chaleur, leur poids était de 0gr,92,

J'ai introduit de nouveau dans la cornue l'eau mère de l'opératiou précédente, en complétant le volume et opérant de la même manière. J'ai obtenu ainsi :

Acide cristallisé sec.	0gr,92
Une troisième opération m'a donné. .	0gr,92
Une quatrième.	0gr,90
La cinquième opération.	0gr,86

La quantité d'acide a diminué successivement, de telle sorte qu'à la quinzième opération je n'en ai plus obtenu que 7 centigrammes. En tout j'ai trouvé acide presque blanc et très-odorant 7gr,07. L'eau mère dans laquelle s'étaient opérées ces nombreuses cristallisations fut dosée ; 100 grammes ont donné acide 0gr,65, ce qui fait pour les 500 grammes environ 3gr,25.

Je dois faire observer que l'acide cristallisé a été dosé à la balance, mais que pour celui en solution pour le dosage duquel j'ai employé une liqueur alcaline, j'ai supposé n'avoir affaire qu'à l'acide cinnamique $C^{18}H^{8}O^{4} = 148$ et que tous les dosages qui vont suivre sont calculés sur le même chiffre.

L'eau distillée de toutes ces opérations pesait 852 grammes : il y avait de l'huile essentielle déposée au fond du vase et j'ai pu en recueillir 0gr,78, mais il en restait encore nageant dans l'eau ou adhérente au vase. L'eau et l'essence avaient une odeur très-suave qui n'est pas celle du baume de Tolu. Ayant séparé l'eau de l'huile par filtration et l'ayant fait bouillir, la vapeur possédait l'odeur propre du baume de Tolu ; le filtre imbibé de l'essence reprit peu à peu la même odeur.

Cette eau était acide; par le sucrate de chaux on a trouvé que 100 grammes contenaient 0,063 d'acide (acide cinnami-

que), ce qui fait en tout pour les 50 grammes de baume 10^{gr},83 d'acide ; mais le baume n'était pas épuisé.

1 gramme du même baume dissous dans l'alcool bien neutre et dosé au moyen d'une dissolution alcoolique de potasse dont le titre était connu, a donné 0^{gr},240 d'acide, ce qui fait pour 50 grammes de baume 12 grammes d'acide, c'est-à-dire 24 p. 100.

Ce résultat indique d'abord que par rapport à l'acide cristallisable, la proportion n'a diminué qu'au quatrième traitement, et que par un seul traitement on n'obtient que 8,33 pour 100 de l'acide total; mais il faut tenir compte de ce que l'eau de ce premier traitement retient à froid.

Le baume de Tolu n'était pas épuisé : je l'ai fait bouillir avec du carbonate de soude en excès étendu d'eau ; l'odeur devint désagréable, la liqueur resta alcaline; je lavai le baume, et je fis une nouvelle opération avec de l'eau neutre. A ma grande surprise, l'eau rougissait de nouveau le tournesol et l'odeur propre du baume de Tolu était revenue par refroidissement ; il se forma même un léger dépôt de cristaux lamelleux que je n'ai pas examinés.

J'ai traité 100 grammes de baume de Tolu dans 200 grammes d'eau au bain-marie pendant une heure avec agitation continuelle, l'appareil étant disposé pour le retour de la vapeur; ayant retiré 200 centimètres cubes du liquide chaud, j'ai trouvé par le sucrate de chaux 1^{gr},044 d'acide, soit 0^{gr},522 par 100 grammes ; après refroidissement et filtration, je n'ai plus trouvé que 0^{gr},744, ou pour 100 grammes 0^{gr},372.

On a fait bouillir 100 grammes d'eau avec de l'acide cinnamique cristallisé provenant des opérations précédentes et ajouté en excès ; le liquide chaud contenait pour 100 grammes 1^{gr},19 d'acide; après refroidissement et filtration, le même liquide ne renfermait plus pour 100 grammes que 0^{gr},17 d'acide qui paraît être le maximum de solubilité de l'acide cristallisé.

On a fait bouillir, dans une autre expérience, 5 grammes de baume de Tolu à feu nu pendant deux heures avee retour de la vapeur dans 500 grammes d'eau. Après refroidissement il n'y avait pas de cristaux; cette eau contenait

0gr,204 d'acide : n'oublions pas que les 5 grammes de baume contiennent 1gr,20, ce qui prouve que même avec beaucoup d'eau le baume cède difficilement ses principes solubles.

On a répété la même expérience avec 5 grammes de baume et 500 grammes de sirop simple au lieu d'eau; le thermomètre marquait 107°. On a trouvé dans ces 500 grammes 0gr,363 d'acide, ce qui prouve que le sirop simple prend au baume plus de principes acides. Le sirop était incolore.

Le sirop préparé selon le procédé du Codex contenait pour 100 grammes 0gr,102; mais en ajoutant le sucre à la liqueur chaude non filtrée, le sirop indiquait pour 100 grammes 0gr,116 d'acide.

J'ai préparé de la même façon du sirop en employant le bain-marie et en substituant à 500 grammes d'eau 1,500 grammes de sirop simple après filtration; le sirop marquait par 100 grammes 0gr,200 d'acide : il restait beaucoup d'acide cristallisé sur le filtre; ce sirop était laiteux avant la filtration, son odeur était un peu moins suave peut-être que celle du sirop du Codex, mais elle était beaucoup plus forte. Reprenant ensuite le baume de Tolu traité par le procédé du Codex avec 1,500 grammes de sirop simple et agissant de même au bain-marie avec agitation, j'ai obtenu un sirop dosant 0gr,197 d'acide; l'arome m'a paru le même.

Enfin je me suis assuré que le pouvoir dissolvant d'une solution saturée de sucre à froid est à 100° à peu près égale au pouvoir dissolvant d'un même volume d'eau à la même température.

Toutes ces expériences ont été faites avec le même baume de Tolu sec et de très-bonne qualité; en ce qui concerne les dosages du sirop, elles ne sont pas d'une rigoureuse exactitude parce que le sirop de Tolu contenant du glucose, la chaux le colore et il reste du rouge qui empêche de saisir le point exact de saturation. Il importe de rappeler que partout j'ai supposé avoir à doser l'acide cinnamique seul.

De toutes ces expériences il résulte :

1° Que par le procédé et avec les doses du Codex le baume de Tolu n'est pas épuisé, qu'il peut servir à une deuxième et même à une troisième opération ;

2° Que l'eau chargée de sucre dissout autant de principes actifs que l'eau sous le même volume;

3° Que par conséquent en soumettant le baume de Tolu à l'action du sirop simple, on aura toujours un sirop plus chargé et plus actif que l'eau, du moins en ce qui concerne l'acide.

Je ferai connaître dans une autre note les formules que j'emploie pour la préparation du sirop et des tablettes de Tolu.

Nouvelles observations sur le sang-dragon et ses falsifications; par M. BRETET, pharmacien à Cusset.

Dans un article publié il y a quelques mois, notre confrère, M. Guichard, présentait la description de plusieurs échantillons de sang-dragon, les uns vrais, les autres faux, et signalait une réaction très-facile à produire qui lui parut propre à caractériser le vrai sang-dragon; en même temps la couleur des cendres des échantillons qu'il avait examinés l'amenait à émettre des doutes sur la présence du fer que quelque temps auparavant j'avais dit exister dans le vrai comme dans le faux sang-dragon : je résolus d'analyser une seconde fois les échantillons que j'avais déjà décrits, j'en fis aussi venir de nouveaux, et M. Guichard avec la plus grande complaisance s'empressa de partager avec moi tous ceux auxquels se rapportaient ses essais. Je me bornerai à décrire deux échantillons de sang-dragon en baguettes, que j'envoie à la Société et qui présentent beaucoup d'analogie avec le sang-dragon en boules que j'ai présenté l'an passé.

N° 1. Baguette un peu fusiforme, pesant 45 grammes, longue de 0m,22, diamètre 18 à 20 millimètres, s'écrase facilement; poudre rose, très-adhérente à elle-même et aux doigts comme de la poudre de résine, dégage, quand on la triture, l'odeur de la résine commune. Vapeurs peu âcres, blanches ou grises, cendres grisâtres, contenant peu de fer, mais la présence de ce métal ne peut être mise en doute, si l'on traite les cendres par

l'acide chlorhydrique et le ferrocyanure de potassium. Ces baguettes sont enveloppées d'une feuille semblable à celles qui enveloppent les boules de faux sang-dragon; elles sont attachées au milieu et aux bouts par des liens de même nature.

N° 2. Baguette enveloppée d'une feuille de roseau et attachée au milieu et aux extrémités comme la précédente. Poids, 20 grammes; longueur, $0^m,19$; diamètre, $0^m,0125$; se laisse rayer assez difficilement par l'ongle; cassure rouge et noire à reflets brillants; poudre rose très-adhérente comme la précédente; répand par la trituration une odeur résineuse très-prononcée; vapeurs d'un blanc grisâtre, puis à la fin d'une jaune bien foncé; cendres jaunes contenant beaucoup de fer.

Je peux résumer le résultat de l'examen des autres échantillons en disant que tous, sans exception, vrais ou faux, contiennent du fer. Les échantillons de vrai sang-dragon en renferment généralement très-peu; tous répandent, quand on les chauffe, les vapeurs rouges signalées par M. Guichard; aucun des faux produits que j'ai eus entre les mains (et ils sont plus nombreux que les véritables) ne donne ces vapeurs. Toutes les contrefaçons qui paraissent de fabrication moderne donnent une poudre plus ou moins rose, à odeur de résine, très-adhérente à elle-même, au papier et aux doigts; quelques-unes contiennent du fer en proportion telle qu'on pourrait les croire formées par un simple mélange de résine et de colcothar, cependant la couleur rouge pourpre de la solution alcoolique indique bien la présence d'une petite quantité de vrai sang-dragon mélangée eux autres substances.

Je crois bon de signaler toutes ces fraudes afin de mettre en garde nos confrères et surtout les maisons de droguerie qui en sont victimes avant nous. Depuis que les circonstances ont attiré mon attention de ce côté, il ne m'a pas été possible de me procurer du véritable sang-dragon en boules. J'en ai reçu en morceaux irréguliers provenant de masses analogues à celles qui ont été décrites par Guibourt, et en baguettes du poids de 20 à 25 grammes enveloppées d'une feuille lisse très-finement striée, munie de trois arêtes longitudinales; les extrémités sont tordues, puis attachées à l'aide d'un ligament très-fin d'une matière tout autre que celle de l'enveloppe. Ce lien partant d'une des extré-

mités suit la baguette dans toute sa longueur en se repliant autour d'elle trois ou quatre fois, puis va se rattacher à l'autre bout. Ce sang-dragon ne se laisse pas rayer par l'ongle, il donne une poudre d'un beau rouge non adhérente à elle-même, répand quand on le chauffe des vapeurs rouges et contient très-peu de fer. Cette espèce ne me paraît différer que par le volume du sang-dragon en baguettes de Guibourt (1).

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 2 FÉVRIER 1876.

Présidence de M. Coulier.

La séance est ouverte à deux heures. Le procès-verbal est lu et adopté.

La correspondance manuscrite comprend : une lettre de M. Charles Tanret, pharmacien à Troyes, qui demande à être inscrit comme candidat au titre de membre correspondant national; une autre lettre de M. Fleury, pharmacien-major de 1re classe, qui fait la même demande. MM. Poggiale et Coulier appuient la candidature de M. Fleury. Une commission composée de MM. Lefranc et Wurtz est chargée d'examiner les titres de ces deux candidats.

M. St. Martin présente une note sur la racine du *Petiveria rotundifolia*, dont il offre un échantillon pour le musée de l'École de pharmacie.

La correspondance imprimée comprend : six numéros de *Anzeigen-Blatt zur Zeitschrift des allgemeinen œsterreichs*

(1) A la suite de ma note sur le sang-dragon, mon ami et confrère M. Bretet m'écrivit pour me demander si réellement mes échantillons de sang-dragon ne contenaient absolument point de fer. Ce n'était pas au point de vue chimique que j'avais fait cette recherche, c'est comme falsification que j'avais voulu dire qu'il n'y avait pas de fer. Je m'empressai de le rechercher, et immédiatement je m'assurai qu'il y en avait des quantités appréciables. J'envoyai alors à M. Bretet mes échantillons afin qu'il pût les examiner également; c'est à la suite de cet envoi qu'il me fit parvenir cette nouvelle note.

Guichard.

Apotheker-Vereines; un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; deux numéros du Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux; deux numéros de la Pharmacie de Lyon; deux numéros de la Gazette médicale de Bordeaux; un numéro du Bulletin commercial; un numéro de l'Union pharmaceutique; un numéro de la Société royale de pharmacie de Bruxelles; un numéro de l'Art dentaire; un numéro de la Vie littéraire; un travail de M. Lawrence Smith intitulé: Description d'une masse de fer météorique, dont on a observé la chute dans le sud de l'Afrique en 1862, et remarques sur l'enstatite; deux numéros de *Archiv der Pharmacie.*

M. Méhu offre à la Société un exemplaire de son Annuaire pharmaceutique qui paraît maintenant sous le nom d'Annuaire de la pharmacie française et étrangère; Annuaire complémentaire du Moniteur scientifique de Quesneville (1875).

M. P. Vigier aîné dépose sur le bureau une note imprimée sur la préparation du phosphure de zinc et son emploi en thérapeutique.

M. Planchon rend compte à la Société du travail de M. Lichtenstein sur les transformations de la larve de la cantharide. M. St. Martin rappelle qu'il a étudié la larve du Mylabre vésicant. Cette larve lui a paru semblable à celle de la cantharide.

M. Planchon donne à la Société des nouvelles de son secrétaire général, M. Buignet, qui espère bientôt revenir prendre part à ses travaux.

M. Legrip présente à la Société une note sur un procédé d'extraction des sucs des végétaux qu'il appelle diæthéralyse.

M. Limousin croit que l'éther doit dissoudre certains principes des végétaux. M. Legrip répond qu'il est persuadé qu'il n'y a là qu'une action mécanique et non dissolvante; l'éther retient seulement la chlorophylle et la matière grasse, et la couche aqueuse renferme tous les principes actifs.

M. Gobley est de l'avis de M. Legrip et pense que l'éther ne dissout pas les principes actifs des plantes parce qu'ils se trouvent à l'état de sels et non d'alcaloïdes.

M. Limousin rend compte d'une note imprimée de M. le Dr Duhomme ayant pour titre : De l'urodensimètre, d'une cause d'erreur peu connue dans son emploi. MM. Limousin et Coulier

présentent quelques observations au sujet de cet appareil. (Voir p. 175.)

M. Guichard soumet quelques observations sur les falsifications du sang-dragon. (Voir p. 209.)

M. Guichard a remarqué que les chiffres indiqués dans les différentes pharmacopées pour la quantité d'extraits que fournissent les végétaux étaient tous différents les uns des autres, et il propose de leur donner de l'uniformité au moyen de substances inertes telles que le sucre de lait, la glycérine.

Il a aussi étudié la préparation et l'emploi des extraits fluides chez les différentes nations : en Angleterre, l'usage en est très-restreint; en Allemagne, au contraire, il en existe un plus grand nombre; en Amérique, trente extraits fluides environ sont couramment employés; il ajoute que dans la préparation des extraits fluides et même des extraits ordinaires l'emploi de la glycérine est très-avantageux.

M. Marais croit que la quantité d'extrait obtenu n'a pas une grande importance; ce dont il faut surtout s'assurer lorsqu'on veut préparer un extrait, c'est de la bonne qualité de la substance première. M. Desnoix trouve que l'emploi de la glycérine a l'immense avantage d'empêcher les extraits de durcir et de moisir. M. Mialhe n'est pas de cet avis, et dit qu'il ne faut jamais introduire aucun corps étranger dans les extraits.

M. Petit rend compte à la Société des différences qu'il a observées dans l'action comparée de la pepsine et de la pancréatine sur les matières albuminoïdes. En évaporant les deux produits ainsi obtenus, on constate que le résidu peptique est amorphe, tandis que le résidu pancréatique est formé par une masse cristalline contenant une grande proportion de leucine et une moins grande proportion de tyrosine. Pour les mêmes quantités d'albumine dissoute, les liquides peptiques ont un pouvoir rotatoire plus que double de celui des liquides pancréatiques.

A propos de l'importante discussion qui a eu lieu à l'Académie des sciences au sujet du lieu de formation du sucre dans les végétaux, M. Petit fait observer que dans la vigne, le sucre (formé de 2/3 environ de saccharose et de 1/3 de sucre interverti) apparaît dans les feuilles en proportions notables (20 à

25 grammes par kilogramme) même avant la floraison. Il lui semble d'autant plus difficile de contester que dans la vigne les feuilles à leur état complet de développement soient le lieu de formation du sucre que les jeunes feuilles et les jeunes rameaux beaucoup plus riches en tannin ne renferment au même moment que de faibles proportions de sucre.

M. Lefranc lit un rapport sur la candidature de MM. Constantin de Brest et Benoît de Joigny au titre de membre correspondant national et de M. Lamattina, pharmacien italien au titre de membre correspondant étranger.

M. Wurtz lit un rapport sur la candidature de M. Boymond au titre de membre résidant.

Dans la prochaine séance la Société votera sur les conclusions de ces rapports.

MM. Wurtz et Lefranc présentent M. Schlagdenhauffen de Nancy comme candidat au titre de membre correspondant national. Cette demande est renvoyée à une commission composée de MM. Mehu et Yvon.

La séance est levée à quatre heures et demie.

REVUE MÉDICALE.

Études pratiques sur l'urine normale des nouveau-nés; applications à la physiologie et à la clinique; par MM. PARROT et A. ROBIN.

Un nouveau-né urine quatre fois plus qu'un adulte, par kilogramme de son poids.

Dans des circonstances tout à fait exceptionnelles, l'urine peut donner un très-léger dépôt, formé de cristaux d'acide urique ou d'oxalate de chaux ou d'urate de soude (urine du premier jour, alimentation insuffisante ou vicieuse, etc.). Les ferments végétaux paraissent s'y développer plus rapidement que dans l'urine des adultes.

Elle a une réaction neutre au papier de tournesol. L'acidité de l'urine indique le plus souvent un intervalle trop long entre

les tetées, et, dans un certain nombre de cas, peut mettre sur la voie d'un état pathologique.

L'urine des nouveau-nés contient, en moyenne, par litre, $3^{gr},03$ d'urée, soit $0^{gr},80$ par kilogramme chez un enfant de 3,850 grammes; mais dans les vingt-quatre heures un nouveau-né de onze à trente jours rend environ $0^{gr},90$ d'urée, soit $0^{gr},23$ par kilogramme de son poids.

L'âge, le poids et la température influencent notablement la quantité d'urée. Lorsque les urines de deux enfants dont l'âge, le poids et la température diffèrent, présentent des quantités inégales d'urée, avant d'expliquer cette différence par un état pathologique, on devra s'assurer que l'excédant d'urée dépasse les limites que nous avons fixées pour les variations qui sont dues à ces causes.

Il existe un rapport constant entre la quantité d'urée, la couleur et la réaction de l'urine, de telle sorte que l'inspection de ces deux derniers caractères permet d'apprécier cliniquement la proportion d'urée.

Il existe normalement dans l'urine des nouveau-nés des traces d'acide urique, mais elles échappent à tout dosage : l'urine du premier jour en renferme davantage; elle ne contient pas de matières extractives chimiquement appréciables, mais elle renferme de l'acide hippurique et de l'allantoïne.

Dans aucune circonstance l'urine normale du nouveau-né ou du fœtus ne contient d'albumine; elle n'exerce aucune action réductrice sur la liqueur de Barreswil.

Le nouveau-né ingère, en vingt-quatre heures et par kilogramme de son poids, deux fois plus d'azote que l'adulte; il en rend six fois moins par l'urine, quoiqu'il fixe au moins autant d'oxygène; il brûle donc moins, tout en absorbant plus de combustible et au moins autant de comburant. Cet excès de l'assimilation sur la désassimilation, expérimentalement démontré, est en rapport avec l'augmentation journalière du poids, augmentation à laquelle doit aussi prendre part une partie de l'oxygène absorbé.

Quand l'urine d'un nouveau-né est modifiée dans l'un de ses caractères, au delà des limites que nous avons tracées, il

faudra songer d'abord à une irrégularité dans l'alimentation, ensuite à un état morbide.

Dans quelques circonstances, l'étude des urines permet de préciser l'existence d'un état pathologique spécial ou d'un symptôme particulier (œdème des nouveau-nés, diarrhée, etc.).

Enfin cette étude permet quelquesfois de prévoir l'apparition prochaine d'accidents déterminés, tels que l'œdème des nouveau-nés, l'athrepsie, etc. En effet, une lésion de la nutrition précède évidemment l'apparition des signes extérieurs de ces affections, et l'enfant est déjà malade alors qu'aucun symptôme ne révèle au dehors cet état de souffrance, dont les altérations de l'urine donnent la mesure.

Dernières recherches sur l'élimination de l'alcool; par le Dr Anstie (1). — En 1873, l'auteur a entrepris une série d'expériences destinées à savoir, autant que possible, si une partie de l'alcool ingéré par un animal est éliminée en nature.

Il est parfaitement établi que, quelle que soit la dose d'alcool ingéré, aucune quantité appréciable de cet alcool n'est éliminée en nature par l'urine, sauf le cas de profonde hébétude alcoolique.

Les premières recherches qu'il avait faites en 1867, en collaboration avec le Dr Dupré, avaient établi qu'il est toujours possible, par la distillation, de retrouver dans l'urine une quantité d'alcool si petite qu'elle soit. Dans ces premiers essais, Anstie avait employé comme réactif une solution d'acide chromique; mais il y avait à cette méthode bien des objections dont la plus grave, sans contredit, était la présence possible, dans l'urine, de produits désoxydants autres que l'alcool capables de produire un changement de coloration dans la solution employée. Toutefois, on avait dès lors la certitude que l'acide chromique révélerait la présence de tout l'alcool existant dans les produits de la distillation de l'urine, et Anstie résolut, en

(1) *The Practitioner*, août 1874. — *Revue des sciences médicales*, t. V, p. 58. Traduit par M. Chouppe,

conséquence, de poursuivre ses recherches en se servant de l'acide chromique comme d'un réactif suffisamment fidèle au point de vue de la quantité maximum d'alcool.

Pendant six mois consécutifs il recueillit la totalité de ses urines, et en soumit chaque jour une certaine quantité à la distillation; chaque matin il dosait la quantité d'alcool trouvé et il arriva ainsi aux résultats suivants:

Toutes les fois que la quantité en volume d'alcool absolu ingéré pendant les vingt-quatre heures ne dépassait pas 100 grammes, on ne trouvait pas dans l'urine de vingt-quatre heures plus de quelques centigrammes d'alcool en nature.

Lorsque, au contraire, la quantité d'alcool absolu dépassait notablement 100 grammes, on retrouvait facilement l'alcool dans l'urine, mais toujours en très-petite quantité, de $0^{gr},06$ à $0^{gr},12$.

Ayant fait absorber à six personnes du vin de Bordeaux en quantité suffisante pour les enivrer, l'auteur recueillit, mêla les urines et les soumit à la distillation; mais il ne put retrouver qu'un peu moins d'un centième de l'alcool ingéré. On fit alors à Anstie l'objection qu'il avait assigné un temps trop court à la période d'élimination. C'est dans le but d'éclaircir ce point qu'il a entrepris ses nouvelles recherches.

Ne se fiant plus au changement de couleur du réactif, il a apprécié la quantité d'alcool existant dans les produits de la distillation de l'urine en convertissant cet alcool en acide acétique, résultat qu'il a obtenu en faisant bouillir ces produits avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique; puis il neutralisait l'acide acétique obtenu par une solution de soude. Il reconnut ainsi qu'il existe dans l'urine des personnes qui ne boivent pas du tout d'alcool une petite quantité d'une substance qui non-seulement a sur l'acide chromique la même action que l'alcool, mais qui est aussi capable, en s'oxydant, de se transformer comme lui en un acide identique en apparence à l'acide acétique. Il a constaté que cet élément, constituant normal de l'urine, représente exactement cette petite quantité de prétendu alcool que l'on rencontre dans l'urine après l'ingestion de doses modérées d'alcool. Il a trouvé en outre que le produit plus abondant qui est capable d'agir sur

le réactif après l'absorption de doses suffisantes pour produire le narcotisme alcoolique, représente une certaine quantité de véritable alcool éliminé, quantité supérieure à la précédente, laquelle ne correspond à aucune élimination d'alcool véritable.

L'auteur a montré de plus qu'un individu soumis quotidiennement à des doses d'alcool considérables n'en élimine pas plus les derniers jours que les premiers : en outre que la quantité d'alcool éliminé par la peau est très-petite.

Le procédé employé consistait à recueillir toute la transpiration fournie par une portion déterminée de la surface du corps, et l'on dosait ensuite l'alcool comme pour l'urine.

Il a fait quelques analyses de matières fécales, et a trouvé que la quantité d'alcool éliminé par la muqueuse de l'intestin est tout à fait insignifiante.

Les poumons n'éliminent pas plus d'alcool que les autres voies et même un peu moins que les reins.

Anstie a fait deux expériences sur les chiens, qui lui permirent d'établir d'une manière certaine : 1° qu'une très-petite quantité d'alcool est éliminée en nature; 2° que l'alcool ne s'accumule pas en nature dans le corps des animaux. Il lui semble donc établi d'une manière scientifique et certaine que l'alcool se détruit dans l'organisme.

Or, si l'alcool se détruit dans le corps, il est probable qu'il le fait en s'oxydant, et qu'il produit ainsi une énorme quantité de force ; ce qui permet déjà de dégager les faits physiologiques suivants :

Si l'alcool est un élément producteur de forces, il doit avoir une grande valeur, étant donnée la rapidité avec laquelle les transformations s'opèrent. Il est toutefois certain qu'au delà d'une certaine dose, il devient un poison narcotique très-dangereux, surtout en raison de son peu de tendance à s'éliminer;

Si l'alcool ne disparaît pas par oxydation, il doit subir une transformation encore inconnue, à la suite de laquelle il passe inaperçu dans les excrétions.

HISTOIRE NATURELLE MÉDICALE.

Note sur le développement des larves de cantharides.

Malgré le nombre considérable de cantharides qui habitent certaines régions, malgré les nombreuses recherches dont elles ont été l'objet, le développement de ces insectes est resté inconnu jusqu'à nos jours. Les échantillons de larves que j'ai l'honneur de présenter à la Société et qui m'ont été confiées par M. Lichtenstein, habile entomologiste de Montpellier, ont une importance considérable pour la solution de ce problème et méritent à ce titre un intérêt particulier. Quelques développements sur l'histoire des insectes vésicants feront comprendre les observations de M. Lichtenstein.

On connaît depuis une vingtaine d'années les curieuses métamorphoses de quelques Méloïdes. Newport (1), en Angleterre, M. Fabre, alors professeur d'histoire naturelle à Avignon, en France, nous ont donné sur ce point des renseignements complets, qu'on lira avec le plus vif intérêt dans le mémoire de M. Fabre, inséré dans les *Annales des sciences naturelles* (2).

Dans certains terrains de mollasse, du midi de la France, on remarque de nombreux orifices conduisant à des galeries de 1 à 2 décimètres de longueur. Un *hyménoptère*, du genre des *Anthophora*, creuse ces corridors pour y déposer, dans des cellules, l'œuf d'où sortira sa progéniture et le miel qui doit servir à l'alimenter. Or, à l'entrée du couloir, une espèce de Méloïde, du genre *Sitaris*, vient déposer ses œufs, qui éclosent un mois après et donnent une petite larve de 1 millimètre de longueur, cornée, svelte, pourvue de six pattes terminées par des ongles crochus, et de mandibules acérées. Ces larves res-

(1) Newport, *On the natural history, anatomy and development of the Oil Baetle, Meloe, more especially of Meloe cicatricosus* Leach (*Trans. of the Linn. Soc.*, XX, 297).

(2) Fabre. Hypermétamorphose et mœurs des méloïdes (*Ann. sc. nat.*, 4e série. *Zoologie*, t. VII, p. 299).

tent immobiles du mois de septembre au mois d'avril, jusqu'au moment où les Anthophores, ayant subi leurs métamorphoses et devenus insectes parfaits, sortent de leurs cellules et vont se répandre dans la campagne. Alors les petites larves de *Sitaris*, qui n'attendaient que cette occasion, s'attachent au duvet de l'abeille, se logent dans sa fourrure et se font ainsi transporter par elle, sans, du reste, attaquer aucune partie de son corps. Les premiers Anthophores qui sortent de leur cellule sont des mâles, et ce sont eux qui recueillent ainsi au passage les petites larves du Méloïde. Mais, pendant l'accouplement des hyménoptères, la femelle se trouve envahie à son tour et désormais elle porte partout avec elle le parasite qui doit dévorer sa progéniture. Elle s'enfonce dans les galeries, y prépare des cellules pleines de miel et pond un œuf dans chacune. Mais, au moment même où elle dépose cet œuf à la surface de la masse gluante et sucrée, une petite larve de *Sitaris* s'y établit, et va dès lors commencer à se nourrir et à se développer. Au moyen de ses mandibules, elle perce les enveloppes de l'œuf, en absorbe le contenu, puis, se maintenant en équilibre sur les débris qu'elle a laissés, elle subit une première métamorphose. Elle devient blanche, molle, perd sa forme svelte, ses pattes, ses cirrhes et ses yeux, pour devenir grosse et lourde; ses mandibules acérées s'excavent en cuiller, de manière à pouvoir puiser le miel, et tandis qu'auparavant elle serait infailliblement morte dans le liquide gluant qui l'entoure, si elle y avait glissé, elle vit maintenant aux dépens de cette matière sucrée qui lui sert de provision. Elle subit ensuite quelques autres métamorphoses, mais qui n'affectent que la forme extérieure du corps et non les organes profonds, jusqu'au moment où elle devient une véritable nymphe dans laquelle se forment et se développent tous les organes de l'animal, et qui n'a plus qu'à sortir de ses enveloppes pour être insecte parfait.

Des transformations analogues ont été observées dans les larves du *Meloe cicatricosus* par MM. Newport et Fabre. Les œufs de cette espèce sont pondus en quantités énormes, mais dans la terre, à distance des galeries, où naissent les hyménoptères et, par conséquent, dans des conditions où les larves sont

très-exposées à ne pas rencontrer l'insecte auquel elles doivent s'attacher. Ces larves, remarquables par leur agilité, leurs pattes terminées par trois crochets, sont connues depuis longtemps; on les regardait comme des insectes aptères, parasites des abeilles : c'étaient le *Pediculus Apis* de Linné, les *Triongulins* de Léon Dufour. Elles suivent, du reste, une évolution analogue à celle des *Sitaris*, mangent comme elle l'œuf de l'*Anthophore* qui les transporte, puis se transforment en une larve molle et lourde, subissent encore quelques modifications purement extérieures pour devenir finalement nymphes et insectes parfaits.

Les faits qui précèdent ont fait supposer aux entomologistes que la cantharide suivait dans son développement des phases analogues, et l'on s'est ingénié de toutes façons à reproduire ces phases en donnant à la larve une nourriture qui pût lui convenir. C'est à quoi M. J. Lichtenstein est enfin parvenu, et c'est ainsi qu'il a pu obtenir la grosse larve, prête à se métamorphoser en nymphe, que j'ai l'honneur de présenter à la Société. En nourrissant sous cloche des cantharides, il a vu des femelles, après fécondation, creuser des trous en terre et y déposer des paquets de 300 à 400 œufs de couleur blanche. De ces œufs sont sorties de petites larves hexapodes, sveltes, très-agiles, munies de mandibules, le corps noir avec une ceinture blanche, portant deux filets au bout de l'abdomen (1). Ce sont ces larves qu'il s'agissait de nourrir et de faire croître. Après leur avoir inutilement présenté toutes sortes de substances animales et végétales, M. Lichtenstein a enfin réussi à leur faire prendre des œsophages de l'abeille ordinaire, pleins de nectar des fleurs. Trois, sur une centaine, se sont ainsi alimentées, et alors elles se sont transformées, comme celles des méloïdes, en larves blanches et molles, qui, après la troisième mue, se sont enfoncées en terre pour y subir leur dernière transformation. Obligé par un voyage d'interrompre ses observations, M. Lichtenstein n'a pu, à son retour à Montpellier, retrouver les deux larves, qui s'étaient enfoncées dans la terre,

(1) Voyez *Bulletin des séances de la Société entomologique de France*, séance du 24 novembre 1875.

et ce n'est que dans le courant de cette année qu'il pourra reprendre ses observations et donner la description complète des phases par lesquelles passe la cantharide. Mais au point où en est la question, elle peut être regardée comme résolue. Le pas difficile, qui avait jusqu'ici arrêté les observateurs, est franchi ; il n'y a plus qu'à constater des résultats.

Reste à savoir dans quelles conditions ces métamorphoses se produisent dans la nature. C'est une nouvelle série d'observations que M. Lichtenstein se propose d'entreprendre. Il soupçonne déjà que les larves de cantharides doivent se nourrir des œufs et du miel de diverses espèces d'*Halictus*, hyménoptères dont les nids sont très-nombreux dans les endroits où se trouvent les frênes, habités par les cantharides. Nous espérons bien que, guidé par ses expériences précédentes, l'ingénieux observateur nous dira le dernier mot d'une question qu'il a déjà mise en si bonne voie.

G. Planchon.

A MM. les rédacteurs du Journal de pharmacie et de chimie.

Messieurs,

Le dernier numéro du *Journal de pharmacie et de chimie* (février 1876) renferme une note très-intéressante de M. Carles sur un cas d'empoisonnement par l'eau de javelle, que ce pharmacien-chimiste a traité avec succès par le sulfite de soude. A la fin de sa note l'auteur s'exprime de la manière suivante : « *On savait déjà que les sulfites et les hyposulfites sont des antichlore, et l'industrie en consomme journellement à ce titre de grandes quantités ; mais je ne les ai pas vus mentionnés à ce titre par les ouvrages de toxicologie.* »

Je crois devoir rappeler aux lecteurs du *Journal de pharmacie et de chimie* que depuis longtemps nous avons, M. Gélis et moi, proposé l'*hyposulfite de soude* comme le meilleur contre-poison de l'*eau de javelle* et des *autres hypochlorites*. Voici, en effet, ce que nous disions dans une *Note sur la chlorométrie*, etc., qui a été insérée dans le *Journal de pharmacie et de chimie* en 1855 (mois de novembre) : « *La facilité avec laquelle l'hyposulfite de soude*

absorbe le chlore est des plus remarquables, et nous engage à le conseiller de nouveau comme le meilleur antidote dans les cas d'empoisonnements par l'eau de javelle et les autres hypochlorites qui se trouvent aujourd'hui dans les mains de tout le monde.

« *C'est également la substance la plus capable d'annihiler les effets vénéneux du brome et de l'iode, et nous croyons d'autant plus utile d'appeler l'attention sur ce fait, que l'hypposulfite est employé concurremment avec le brome et l'iode dans les ateliers de photographie, où les cas d'empoisonnements par ces deux dernières substances ont le plus de chance dè se produire.* »

Vous me feriez plaisir, Messieurs, de vouloir bien insérer cette lettre dans le prochain numéro du *Journal de pharmacie.*

En attendant, je vous prie d'agréer mes salutations respectueuses et empressées.

FORDOS.

BIBLIOGRAPHIE.

Annuaire de la pharmacie française et étrangère.— Résumé des travaux de chimie, physique, pharmacie, histoire naturelle, matière médicale, toxicologie, hygiène et thérapeutique, rédigé par le Dr C. MÉHU. Année 1875; 1 volume in-18 de 576 pages, au bureau du *Moniteur scientifique*, 12, rue de Buci.

Après avoir rédigé pendant trois années l'*Annuaire pharmaceutique* fondé par Réveil, notre savant collaborateur, M. Méhu, vient de commencer une nouvelle série sous le titre d'*Annuaire de la pharmacie.* L'année 1875, parue au mois de janvier dernier, est assurément des plus intéressantes par le grand nombre et par le choix des sujets qu'elle renferme. On y trouve les documents les plus précieux sur l'histoire de la pharmacie et les progrès scientifiques accomplis dans les différentes branches des sciences pharmaceutiques. La matière médicale et la pharmacie pratique y ont une large place. La lecture de ce livre prouve que M. Méhu n'a rien négligé pour faire

connaître dans notre pays les travaux les plus importants publiés à l'étranger.

L'*Annuaire* se termine par un mémoire de M. H. Joulie sur le *dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates et les engrais*, travail considérable et d'une grande utilité pratique.

La photographie et la chimie de la lumière; par M. Vogel, professeur à l'Académie polytechnique de Berlin, avec 95 figures dans le texte et un frontispice en photoglyptie. 1 volume in-8°, chez Germer-Baillière.

Ce livre contient des chapitres très-intéressants sur les progrès de la photographie, la lumière considérée comme agent de réactions chimiques, les effets chimiques de diverses sources lumineuses, les effets chimiques de la lumière, les applications de la photographie, la photographie aux sels de chrome, de fer, d'urane et de cuivre, etc.

Corps de santé de la marine. —Sont nommés : *au grade de pharmacien de 1re classe*, MM. Nouaille, Venturini, Marion, Castaing, Porte, Campana; *au grade de pharmacien de 2e classe*, MM. Cunisset, Billaudeau, Duchêne, Lalande, Perrimond, Philaire; *au grade d'aide-pharmacien*, MM. Beaufils, Bouyé, Maurel, Neny, Pignet, Rigal, Pottier, Cail.

Le *Journal officiel* du 15 janvier a publié sur le rapport du ministre de l'instruction publique, un décret dont nous reproduisons les dispositions principales :

Art. 1er. — A dater du 1er janvier 1876, dans les Facultés de théologie, de droit et de médecine, des sciences et des lettres, et dans les Écoles supérieures de pharmacie, les rétributions éventuelles de toute nature, allouées annuellement aux professeurs et agrégés, soit à titre de droits de présence aux examens, soit en proportion du nombre des élèves inscrits, sont et demeurent supprimées.

Art. 2. — Lesdites rétributions et le traitement fixe forment un seul émolument applicable au double service obligatoire de l'enseignement et des examens.

Art. 3. — Ce traitement est fixé ainsi qu'il suit :

Facultés de médecine. — Professeurs à Paris, 13,000 fr.; professeurs dans les départements, de 6,000 à 10,000 fr.; agrégés à Paris, 4,000 fr.; agrégés dans les départements, de 3,000 à 3,500 fr.

Facultés des sciences. — Professeurs à Paris, 13,000 fr.; professeurs dans les départements, de 6,000 à 10,000 fr.; agrégés à Paris et dans les départements, 2,000 fr.

Écoles supérieures de pharmacie. — Professeurs à Paris, de 8,000 à 10,000 fr.; professeurs dans les départements, de 6,000 à 8,000 fr.; agrégés à Paris, 4,000 fr.; agrégés dans les départements, de 3,000 à 3,500 fr.

L'Association française pour l'avancement des sciences ouvrira son Congrès annuel à Clermont-Ferrand le 17 août 1876.

Par arrêté en date du 25 janvier 1876, il est institué à Paris un concours pour douze places d'agrégés des Facultés des sciences. Ce concours s'ouvrira le 21 août 1876, et le registre d'inscription des candidats sera clos, dans chaque Académie, le 21 juin 1876.

M. Rochard est nommé inspecteur général du service de santé de la marine.

Par décret en date du 28 janvier, l'École de Nantes est érigée en École de plein exercice, et son enseignement est réorganisé. Un autre décret de même date complète l'enseignement de l'École de Marseille qui jouissait déjà du plein exercice.

Corps de santé militaire. — Sont nommés *au grade de pharmacien-major de 2e classe*, MM. Riester et David; *au grade de pharmacien aide-major de 1re classe*, MM. Pelletier, Speiser, Périer, Choisel, Simair, Goutte, Bocquet, Tillion, Quiquet, Fischer, Maljean, Perinet et Zinnoz; *au grade de pharmacien aide-major de 2e classe*, MM. Gessard, Simon, Weill, Rousselet, Seize, Cambriels et Puig.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Le Gelsemium sempervirens; par M. Holmes (1). — Cette plante est entrée depuis quelques années dans la pratique médicale américaine; elle y a reçu le nom d'*electrical febrifuge*, à la suite de ses merveilleux effets dans un cas de fièvre bilieuse. Sa racine, la partie encore aujourd'hui la plus usitée, avait été administrée par erreur à la place d'une autre substance; elle produisit une complète résolution musculaire, au point que le patient ne pouvait imprimer le moindre mouvement à ses membres ni même ouvrir les yeux; mais, au bout de quelques heures, le malade reprit peu à peu ses facultés et la fièvre ne reparut plus.

Le *Gelsemium sempervirens*, Pers. porte encore les désignations ci-après :

Anonymus sempervirens, Walt.
Bignonia sempervirens, Linn.
Lisianthus sempervirens, Mill.
Gelsemium nitidum, Mich., 1803.
Gelsemium sempervirens, Ait.
Gelsemium lucidum, Poir.

De Candolle l'a rangé parmi les Loganiacées; Decaisne l'a mis au nombre des Apocynées; Chapman en fait une rubiacée. D'autres auteurs ont classé le Gelsemium parmi les Scrophulariacées, les Bignoniacées et les Gentianacées.

La description que donne Persoon de l'espèce recommandée par la pharmacopée des États-Unis est reconnue exacte par M. Holmes. Le Gelsemium sempervirens est d'ailleurs très-répandu dans l'Amérique du Nord; il paraît décrit en France sous le nom de *jasmin odorant de la Caroline*. Mais c'est surtout dans la Virginie et dans le sud de la Floride qu'on le rencontre en abondance.

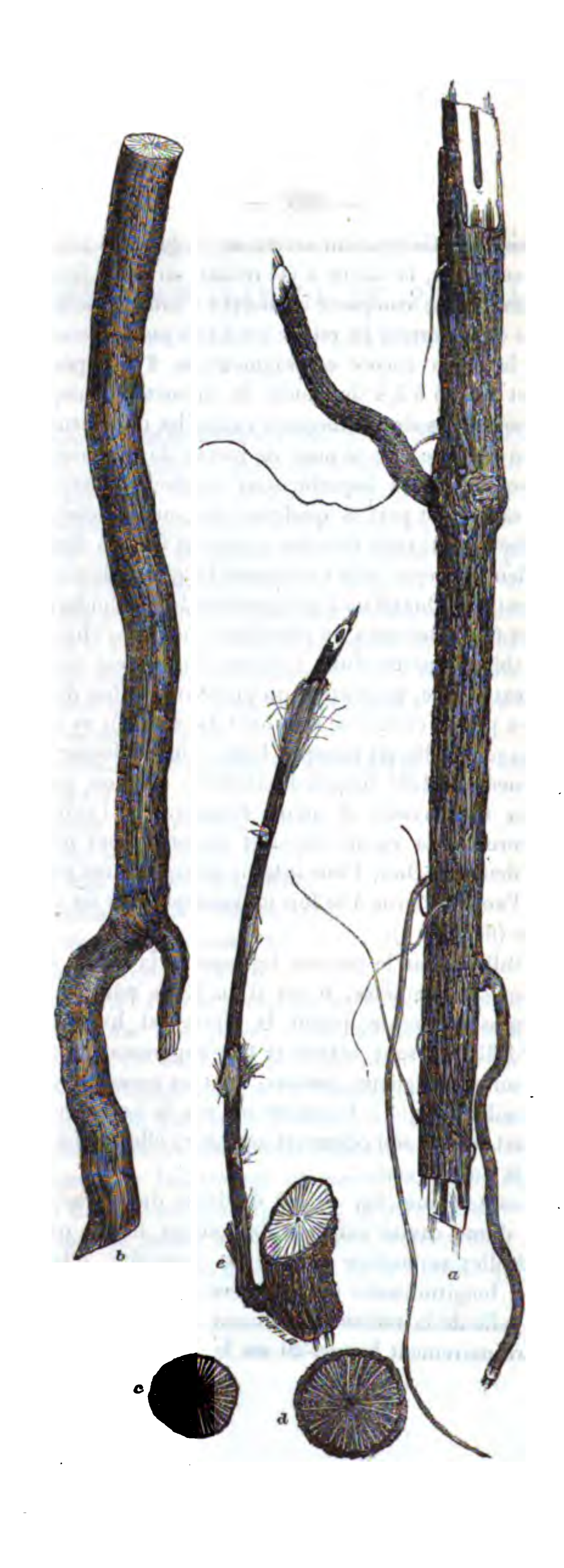
(1) *Pharmaceutical Journal*, déc. 1875.

Le rhizome du Gelsemium arrive en Angleterre sous deux formes : dans l'une, la racine a été réduite en petits fragments réunis en une masse compacte au moyen d'une presse hydraulique; sous cette forme, la racine est d'une pulvérisation difficile. On la reçoit encore en fragments de 2 à 3 pouces de longueur et de 1/3 à 3/4 de pouce de diamètre, auxquels se trouvent mélangées de nombreuses radicelles d'un brun pâle. Ce que l'on désigne sous le nom de racine de Gelsemium est une tige souterraine à laquelle sont encore adhérents une partie des racines et parfois quelques fragments déliés de la tige aérienne (fig. *e*); cette dernière partie est facile à distinguer par sa couleur pourpre; elle est creusée longitudialement dans sa partie centrale. Quand on l'a dépouillée de son épiderme, on aperçoit des fibres soyeuses ou pareilles à celles du chanvre.

La véritable racine est dure, ligneuse, légèrement ondulée à sa surface extérieure, ne portant qu'un petit nombre de ramifications (les petites racines se ramifient davantage); sa couleur est brune et pâle; elle est presque lisse; son épiderme mince est légèrement fendillé longitudinalement. Si l'on pratique une section transversale et qu'on l'examine à l'aide d'une loupe, l'écorce de la racine apparaît excessivement mince et formée de deux couches, l'une interne presque aussi pâle que le bois, et l'autre externe à la fois plus compacte et de couleur plus foncée (fig. *b* et *c*).

Le meditullium ou la portion ligneuse de la racine occupe presque tout son diamètre, il est d'un jaune pâle; sa teinte jaune est plus apparente quand la racine est humide. Les rayons médullaires sont blancs et très-apparents; entre ces rayons est un tissu ligneux, poreux, dont les pores ne sont pas visibles à l'œil nu (fig. *d*). La racine n'a pas de cavité centrale. Sa saveur est amère; son odeur est agréable; elle tient à la fois du senega et du thé vert.

La tige souterraine (fig. *a*) est distincte de la racine par l'existence d'une cavité centrale de couleur foncée qui renferme la moelle; sa surface externe est rugueuse, elle porte des rayures longitudinales plus foncées; son écorce est plus mince que celle de la racine proprement dite, et sa partie interne est ordinairement brune. Si on la brise doucement, on


b
e
a
c
d

observe une fine rangée de fibres soyeuses qui dépassent de 6 à 7 millimètres environ la surface de section. Aucune expérience n'a indiqué jusqu'à présent la valeur relative de l'écorce de la tige et de celle de la racine.

La tige souterraine du Gelsemium a été l'objet de nombreuses études chimiques. En 1870, le docteur Wormley en a retiré l'acide gelseminique en épuisant l'extrait fluide par l'alcool, reprenant pas l'eau pour précipiter la résine et ajoutant au liquide aqueux de l'acide chlorhydrique. Cet extrait chlorhydrique, agité avec de l'éther, lui cède l'acide gelseminique; on l'obtient impur par l'évaporation de l'éther. Pour le purifier, on le transforme en sel de plomb, et par un courant d'hydrogène sulfuré on en isole l'acide gelseminique en cristaux aiguillés, groupés de diverses façons, incolores, inodores, à peu près insipides, saturant bien les bases. L'acide gelseminique est très-soluble dans le chloroforme et dans l'éther; l'eau froide n'en dissout que $\frac{1}{1000}$ de son poids; l'eau bouillante en dissout davantage et le dépose à l'état cristallisé en refroidissant. Il donne un précipité de couleur jaune par l'acétate de plomb, un précipité jaune par le bichlorure de mercure, un précipité jaune brun par le nitrate d'argent.

M. Fredigke en a obtenu 38 grains ($2^{gr},47$) de 373 grammes de racines en opérant comme il suit : la racine réduite en poudre a été soumise à des décoctions répétées avec l'eau, les décoctés ont été filtrés bouillants, après quoi on les a réduits à un petit volume; cet extrait a été agité à plusieurs reprises avec de l'éther, et ce liquide a laissé l'acide gelseminique par son évaporation. L'acide gelseminique possède deux propriétés remarquables :

1° Ses solutions alcalines sont fluorescentes à un haut degré. Une solution alcaline à $\frac{1}{1,000,000}$ d'acide gelseminique offre une fluorescence bleu sensible à la loupe éclairée par un rayon solaire.

2° L'acide gelseminique se sublime sans décomposition.

Quand on le chauffe avec précautions au-dessus de 100° C., ses vapeurs se condensent sous la forme de brillants cristaux pris-

matiques. Cette opération ne réussit bien que sur de très-minimes quantités de matière.

Sous le nom de gelseminia ou gelsemine M. Fredigke a extrait du Gelsemium un alcaloïde solide, incolore, inodore, possédant une saveur amère encore sensible dans les solutions au millième. Ce corps n'a pas été obtenu à l'état cristallin; il se dissout dans 25 parties d'éther, dans le chloroforme, le sulfure de carbone; il est peu soluble dans l'alcool et à peine soluble dans l'eau. L'eau acidulée par l'acide chlorhydrique le dissout aisément, et les alcalis le précipitent de sa solution acide. Ses sels (sulfate, azotate, acétate) sont très-solubles dans l'eau; vers 100° C., ils fondent et donnent en refroidissant une masse vitreuse. A une température plus élevée, la gelsemine se volatilise et se condense en petites gouttelettes sur les parois du tube.

La gelsemine, précipitée de ses sels par un excès d'alcali, passe peu à peu du blanc au rouge brique. Le bichlorure de mercure la précipite en blanc; le tannin, l'acide carbazotique, le biiodure de potassium, le bichlorure de platine, l'iodhydrargyrate de potassium et le chlorure d'or donnent un précipité dans les solutions qui ne renferment qu'un millième de grain. L'acide sulfurique concentré produit avec la gelsemine ou l'un de ses sels une coloration rouge brun, qui passe au pourpre par une légère élévation de température.

Pour obtenir la gelsemine, M. Fredigke concentre l'extrait aqueux qui a servi à l'extraction de l'acide gelseminique par l'éther, et l'agite avec le double de son volume d'alcool fort; la matière gommeuse se précipite; il filtre et réduit le liquide alcoolique à un petit volume. Cela fait, il ajoute de la potasse pour mettre l'alcaloïde en liberté; en agitant la liqueur avec du chloroforme ou de l'éther, il enlève l'alcaloïde.

La gelsemine est un poison énergique : 3 milligrammes de gelsemine injectés sous la peau d'un chat robuste l'ont fait périr en une demi-heure.

En Angleterre et en Allemagne, on a fait un grand usage de la teinture de Gelsemium dans les névralgies de la cinquième paire et particulièrement dans les névralgies dentaires. En Amérique, on s'en sert dans les cas de fièvres maremmatiques; on

administre alternativement la quinine et le Gelsemium. A faible dose, on la prescrit dans les affections inflammatoires des enfants. C'est surtout un excellent calmant nerveux dans les fièvres. Bien que le Gelsemium produise la dilatation de la pupille, il n'est point un antagoniste de la strychnine ni de la fève de Calabar. Il paraît exercer une action paralysante sur les fibres circulaires de l'iris et non pas la contraction des fibres radiées, comme c'est le cas avec la belladone.

On ne saurait douter que le Gelsemium possède des propriétés toxiques énergiques : 3 grammes d'une teinture contenant les principes solubles de 120 grammes de racine dissous dans 567 centimètres cubes d'alcool étendu ont donné la mort à un enfant de trois ans deux heures après l'ingestion du médicament. Un autre enfant de trois ans est mort cinq heures après avoir pris en deux fois 65 centigrammes environ de teinture. Une fille de neuf ans est morte deux heures après l'ingestion d'environ 7 grammes de teinture. Dans ces deux derniers cas la teneur de la teinture n'a pas été connue, et dans le second cas, chaque dose de Gelsemium était accompagnée de 1 grain 1/2 de sulfate de quinine. Une dose de 10 grammes environ de teinture a occasionné la mort d'une femme adulte dans l'espace de sept heures et demie.

Le Gelsemium exerce tout d'abord son action sur le système cérébro-spinal, puis sur la respiration et le cœur. Les nerfs moteurs de l'œil sont atteints les premiers; les paupières paralysées ne peuvent plus être relevées et les pupilles restent dilatées; la sensibilité spéciale de la langue s'émousse, la prononciation devient difficile et les membres ne peuvent plus supporter le corps. Les pulsations du pouls s'élèvent à 120-130 par minute, elles sont faibles, mais régulières; la respiration devient pénible, l'intelligence reste nette. Cet état persiste une heure à une et demie après l'administration du Gelsemium.

Les stimulants alcooliques, l'électricité, l'esprit aromatique ammoniacal, la teinture du *Xanthoxylum fraxineum*, Willd, sont proposés comme antidotes.

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Solubilité du carbonate de magnésie dans les borates alcalins; par M. G. Wittstein (1). — Lorsqu'on ajoute à la solution d'un sel magnésien un carbonate alcalin, il se précipite du carbonate de magnésie hydraté; le précipité se dissout quand on verse dans la liqueur une solution concentrée de borate de soude ou de potasse. Vient-on à chauffer la liqueur ainsi obtenue, elle se trouble, mais par le refroidissement elle reprend sa limpidité. Ce fait présente de l'intérêt en analyse; il montre, en effet, que la présence de l'acide borique dans une liqueur peut y faire méconnaître la magnésie.

Sur un sulfate de sesquioxyde de fer cristallisé; par M. O. Meister (2). — L'auteur a observé dans un mordant de fer préparé pour la teinture en faisant agir l'acide azotique sur le sulfate de protoxyde de fer, la formation de cristaux limpides d'une belle couleur rouge. Ces cristaux ne sont autre chose qu'un sulfate ferrique présentant la composition $Fe^2O^32SO^3+15HO$, un sulfate basique, par conséquent. Leur forme paraît clinorhombique. Ils s'altèrent à l'air. L'eau froide les dissout peu; l'eau chaude les décompose en donnant des sels plus basiques. La chaleur leur enlève facilement 12 équivalents d'eau.

Sur des tannins de diverses origines; par M. J. Lœwe (3). — Les gousses de dividivi (*cœsalpinia coriaria*) renferment un tannin qui, d'après Stenhouse, diffère du tannin de la noix de galle. L'auteur ayant repris l'étude de cette substance, confirme cette opinion. Le tannin de dividivi ou acide ellagotannique présente une composition qu'exprime la formule $C^{28}H^{10}O^{20}$; il est

(1) *Archiv für Pharm.*, t. VI, p. 40.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 771.
(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XII, p. 35, 44 et 46.

plus riche en oxygène que l'acide gallotannique. Ses réactions sont cependant très-analogues à celles que donne ce dernier corps. Sa solution, chauffée pendant quelques heures à 110°, laisse déposer de l'acide ellagique $C^{28}H^{6}O^{16}$. L'acide ellagotannique différerait donc de l'acide ellagique par $2H^{2}O^{2}$ en plus

$$\underset{\text{Acide ellagotannique}}{C^{28}H^{10}O^{20}} = \underset{\text{Acide ellagique.}}{C^{28}H^{6}O^{16}} + 2H^{2}O^{2}.$$

D'ailleurs le dividivi renferme également de l'acide gallotannique. L'auteur fait remarquer que le tannin de la noix de galle donnant, lorsqu'il n'est pas purifié, de l'acide ellagique quand on le chauffe en présence des acides dilués, tandis qu'il n'en fournit plus après avoir été purifié, on peut croire que cette propriété est due à la présence de l'acide ellagotannique dans le tannin brut.

Le tannin des myrobolans est également de l'acide ellagotannique.

Le gallon de Hongrie ou de Piémont qui se produit par le développement anormal de la cupule du gland de chêne à la suite de piqûres d'un cynips, renferme une petite quantité de tannin qui le fait employer par les tanneurs. L'auteur a examiné ce tannin, qu'il a trouvé être de l'acide gallotannique.

Sur le chlorure de chaux. — Welter a étudié l'un des premiers, dès 1818, le chlorure de chaux. Il le représentait comme un chlorure d'oxyde de calcium. A la suite des travaux aujourd'hui classiques de M. Balard sur l'acide hypochloreux, on admit généralement que ce produit est un mélange d'hypochlorite de chaux, de chlorure de calcium et de chaux en excès, sa formation étant représentée par la relation

$$2CaO + 2Cl = CaCl + CaO.ClO.$$

On admit encore que sous l'influence des acides, de l'acide carbonique, par exemple, tout le chlore d'équivalents égaux de chlorure et d'hypochlorite se trouve mis en liberté

$$CaCl + CaO.ClO + C^{2}O^{4} = 2CaO.CO^{2} + 2Cl.$$

Toutefois, cette interprétation admise, il est difficile de com-

prendre comment, ainsi que l'a montré Welter, la chaux éteinte soumise à l'action d'un excès de chlore ne peut fixer cet élément et se transformer entièrement en chlorure et hypochlorite, comment le chlorure de chaux le mieux préparé renferme toujours 1 équivalent de calcium sur 3 à l'état d'hydrate de chaux.

D'autres hypothèses ont été émises sur la constitution du chlorure de chaux. On l'a regardé comme du bioxyde de calcium dans lequel 1 équivalent d'oxygène est remplacé par du chlore, comme une combinaison d'eau oxygénée et de chlorure de calcium et même comme une combinaison d'ozone et de chlorure de calcium. Enfin, plus récemment, M. Odling a fait du chlorure de chaux un composé défini qu'il représente par la formule suivante :

$$Ca^2 \begin{matrix} Cl \\ ClO^2 \end{matrix},$$

dans laquelle le calcium diatomique Ca^2 est saturé par 1 équivalent de chlore et par le groupe monoatomique ClO^2. Toutes ces interprétations permettent d'ailleurs d'expliquer la génération du chlore par le chlorure de chaux.

Ces divergences d'opinion montrent bien que la question n'est pas complétement élucidée ; aussi depuis quelque temps les publications relatives à ce sujet se sont-elles multipliées.

M. J. Kolb a montré en 1867 (voir ce recueil, t. VI, p. 350) que si le chlorure de chaux en solution aqueuse présente la composition qui lui a été assignée par M. Balard et par Gay-Lussac, il est fort possible qu'il n'en soit pas de même pour le chlorure de chaux sec. Il admet que l'eau est partie intégrante de sa constitution, et il fait remarquer que les tentatives faites pour le préparer à l'état anhydre ont été infructueuses. M. Riche (voir ce recueil, t. VI, p. 356), à la même époque, établissait que la solution de chlorure de chaux renferme de l'hypochlorite et du chlorure de calcium.

La transformation effectuée par l'eau agissant sur le chlorure de chaux sec est établie notamment par les faits suivants. Le chlore sec n'agit pas à froid sur le chlorure de chaux sec, il

agit au contraire sur la solution aqueuse en donnant de l'acide hypochloreux libre

$$2CaCl + 2CaO.ClO + Cl^4 + 2H^2O^2 = 4CaCl + 4ClO.HO.$$

La chaleur et la lumière transforment le chlorure de chaux sec en chlorate de chaux et chlorure de calcium; elles agissent plus difficilement sur le chlorure de chaux liquide en donnant du chlorate accompagné de chlore et d'oxygène.

Plus récemment, M. C. Gœpner (voir ce recueil, t. XIX, p. 397) a cherché à démontrer que le chlorure de chaux ne renferme pas de chlorure de calcium tout formé, ou du moins n'en renferme qu'accidentellement, par suite d'irrégularités dans la préparation. De plus, tandis que d'après M. Kolb l'acide carbonique décompose entièrement le chlorure de chaux, d'après l'auteur cette décomposition n'est que partielle; tandis que le traitement par les acides minéraux donne de l'acide hypochloreux suivant M. Kolb et la plupart des chimistes, c'est toujours et seulement du chlore qu'il fournit suivant l'auteur.

MM. E. Richters et G. Junker (1) pensent avec M. Gœpner que l'acide carbonique sec est sans action sur le chlorure de chaux sec, mais en présence d'une petite quantité d'eau, l'acide carbonique produit un mélange de chlore et d'acide hypochloreux. Ces chimistes ont cherché à trancher la question de savoir si le chlorure de chaux renferme un mélange d'hypochlorite et de chlorure de calcium en faisant agir sur lui un acide ne décomposant pas le chlorure de calcium, l'acide phosphorique dilué, par exemple : or l'action de cet acide étendu d'eau sur le chlorure de chaux ne donne à la distillation que du chlore. La conclusion tirée est que le chlorure de chaux ne renferme pas de chlorure de calcium et d'hypochlorite libres, et cependant l'opération a été faite avec de l'acide phosphorique dilué, c'est-à dire en présence de l'eau. Pour justifier cette conclusion, il eût été nécessaire de démontrer que l'acide hypochloreux n'agit point sur le chlorure de calcium, non pas isolé, comme cela a été établi par M. Kolb, mais

(1) *Dingler's Polytechnischer Journal*, t. CCXI, p. 31.

mis en présence de l'acide phosphorique. La distinction est faite par les auteurs entre le chlore et l'acide hypochloreux, en se basant sur la différence d'action exercée par l'acide arsénieux qui produit des proportions différentes d'acide chlorhydrique

$$AsO^3 + ClO.HO = AsO^5 + HCl.$$
$$AsO^3 + 2Cl + H^2O^2 = AsO^5 + 2HCl.$$

Examinant l'action de l'eau sur le chlorure de chaux sec, les auteurs font remarquer les nombreuses contradictions auxquelles ce sujet a donné lieu, entre MM. Kolb et Gœpner notamment. Observant que si l'on mélange une solution de chlorure de chaux filtrée avec de l'acide phosphorique en quantité telle que tout l'hypochlorite ne soit pas décomposé, on perçoit tout d'abord l'odeur de l'acide hypochloreux, et si l'on distille immédiatement, on obtient presque uniquement de l'acide hypochloreux, tandis qu'après un certain temps l'acide hypochloreux est remplacé de plus en plus par du chlore, et après quelques jours si, au lieu de distiller le produit, on l'examine, on voit qu'il renferme du chlorate de chaux. La conclusion tirée est conforme à celle admise par M. Balard, par Gay-Lussac, par M. Riche et par M. Kolb, contraire à celle de M. Gœpner.

On remarquera ici une contradiction au moins apparente entre deux résultats de MM. Richters et Junker. Examinant le chlorure de chaux sec et le traitant par l'acide phosphorique dilué, les auteurs n'obtiennent que du chlore; avec la solution de chlorure de chaux et l'acide phosphorique, le chlore ne prend naissance que par l'acide hypochloreux formé d'abord. Il est nécessaire d'ajouter que, dans le premier cas, l'acide est employé en excès, et dans le second en défaut. De plus, la liqueur de la seconde expérience étant filtrée, ne renferme pas notablement d'hydrate de chaux en excès.

M. Gœpner avait expliqué la présence constante de la chaux libre dans le chlorure de chaux lors même qu'il a été soumis à l'action d'un excès de chlore par une sorte de protection mécanique, le produit formé enveloppant la chaux non attaquée. MM. Richters et Junker trouvent une explication toute différente. L'hydrate de chaux qui ne renferme pas

d'eau en excès, d'eau hygroscopique, n'est pas attaqué par le chlore sec; cela a été dit autrefois par Graham. Or le chlorure de calcium est très-avide d'eau, l'hypochlorite l'est aussi, quoiqu'à un moindre degré; il en résulte que la chaux éteinte cesse d'absorber le chlore dès qu'elle se trouve mélangée à du chlorure et à de l'hypochlorite de calcium en quantité suffisante pour la dessécher complétement. On a cherché d'ailleurs à établir directement la valeur de cette explication : si l'on fait des mélanges de chaux éteinte humide et de chlorure de calcium dans lesquels la proportion de sel va en augmentant, on voit qu'ils peuvent absorber des quantités de chlore de plus en plus faible pour un même poids de chaux. Un mélange d'hypochlorite et de chlorure de calcium est moins avide d'eau que le chlorure de calcium, il n'en exerce pas moins, d'après les auteurs, la même action, mais avec moins d'énergie. On ne pourrait admettre cette explication que si l'on avait démontré l'existence du chlorure et de l'hypochlorite de calcium dans le chlorure décolorant sec, ce qui est précisément en discussion. D'ailleurs, d'après les auteurs eux-mêmes, 5 p. 100 de chlorure de calcium mélangé à la chaux empêchent celle-ci d'absorber plus d'un demi p. 100 de chlore, ce qui est hors de toute proportion avec ce qu'on observe pour le chlorure de chaux.

M. Schorlemmer (1) a, de son côté, discuté les conclusions de M. Gœpner. Il rappelle que le chlorure de chaux traité par les acides donne bien de l'acide hypochloreux, tellement qu'on a proposé cette réaction comme mode de production de cet acide. Il arrive à partager l'opinion de M. Odling sur la constitution du chlorure de chaux sec, opinion assez voisine, d'ailleurs, de celle de M. Kolb et compatible avec les diverses expériences que nous venons de rapporter.

Tout récemment M. Ferd. Kopfer a publié un mémoire étendu sur le même sujet (2). Il a cherché tout d'abord à résoudre la question discutée relative à la production d'acide hypochloreux par l'action des acides minéraux sur le chlorure de chaux soit sec, soit en solution aqueuse.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 1509.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVII, p. 314.

Il a préparé lui-même le chlorure de chaux nécessaire à ses expériences en soumettant à l'action du chlore sec et dépouillé d'acide chlorhydrique de l'hydrate de chaux sec. Contrairement à l'assertion de Graham et à ce qui a été dit antérieurement, la réaction s'opère dans ces conditions. Bien plus, l'auteur a pu obtenir du chlorure de chaux avec de l'hydrate de chaux mélangé de chaux vive.

Le produit obtenu avec l'hydrate sec mélangé de chaux vive présentait la composition suivante, les analyses étant interprétées dans la théorie de Gay-Lussac :

Hypochlorite de chaux.	21,46
Chlorure de calcium.	17,69
Hydrate de chaux.	47,52
Chaux anhydre.	13,33
	100,00

ou en admettant avec M. Odling l'existence du composé $Ca^2Cl^2O^2$:

$Ca^2Cl^2O^2$.	38,12
Chlorure de calcium.	1,03
Hydrate de chaux.	47,52
Chaux anhydre.	13,33
	100,00

Une solution de chlorure de chaux étant additionnée d'une quantité d'acide minéral exactement équivalente à l'hypochlorite existant dans la liqueur et distillée, on a dosé le chlore et l'acide hypochloreux dans le produit de la distillation. Les résultats ont été un peu différents suivant la nature de l'acide employé. Avec l'acide nitrique, il n'y avait que de l'acide hypochloreux et pas de chlore libre et le produit ne précipitait pas l'azotate d'argent. Avec l'acide sulfurique, il en était de même. Avec l'acide chlorhydrique, le produit précipitait le nitrate d'argent. Le poids d'acide hypochloreux recueilli a varié de 80 à 90 centièmes de celui de l'acide hypochloreux dosé dans le chlorure de chaux traité. L'écart peut être expliqué par la décomposition d'une partie du produit pendant l'opération.

Avec le chlorure de chaux sec on a obtenu des résultats analogues. On versait de l'acide dilué sur l'hypochlorite sec, on

mélangeait, puis on distillait. Les pertes en acide hypochloreux ont été un peu plus fortes que dans les recherches faites sur la solution, ainsi qu'on devait s'y attendre.

Il nous semble que ces dernières expériences, si elles établissent nettement l'action des acides sur la solution de chlorure de chaux, ne prouvent rien quant au point le plus discuté, quant à la différence de constitution supposée entre le corps sec et le corps dissous, puisqu'elles ont été faites avec des solutions acides renfermant les quatre cinquièmes de leur poids d'eau. La même incertitude subsiste après le fait suivant signalé par l'auteur et observé par M. Kingzett. Si l'on concentre dans le vide, sur l'acide sulfurique, une solution filtrée de chlorure de chaux et si on la refroidit ensuite à 0°, elle abandonne des aiguilles cristallines d'hypochlorite de chaux. Ce fait, d'ailleurs, établit définitivement que la solution de chlorure de chaux renferme un mélange de chlorure et d'hypochlorite de calcium; il montre que le composé admis par M. Odling n'existe pas dans la solution. Il laisse à savoir si le chlorure de chaux sec a une composition analogue comme on le pense généralement depuis M. Balard et Gay-Lussac, ou bien si, comme l'a dit M. Kolb, il renferme une combinaison particulière que l'eau transforme en chlorure et hypochlorite de calcium.

M. Stahlschmitt (1) est partisan de cette dernière manière de voir. Pour lui le chlorure de chaux sec résulte de la substitution d'un équivalent de chlore à un équivalent d'hydrogène dans l'hydrate de chaux

$$3CaO.HO + 4Cl = Ca^2O^2HO.ClO + CaCl + H^2O^2 = CaO.HO.CaO.ClO + CaCl + H^2O^2.$$

Il se forme de l'hypochlorite de chaux qui, dans le chlorure sec, est uni à un équivalent d'hydrate de chaux et forme un hypochlorite basique. Ce dernier, sous l'influence de l'eau, se dédouble en hypochlorite et hydrate de chaux. Ainsi s'expliquerait la présence constante de l'hydrate de chaux dans le produit et l'impossibilité reconnue de faire réagir toute la chaux soumise à l'action du chlore. M. Stahlschmitt dit avoir

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 869.

été conduit à cette interprétation par un grand nombre d'observations qu'il ne fait pas encore connaître.

Les auteurs des travaux précédents ont été amenés à faire un grand nombre de dosages de chlorure de chaux. Le procédé le plus usité est toujours celui de Gay-Lussac basé sur la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique. Graham-Otto a proposé de se servir de la transformation d'un sel de protoxyde de fer en sel de peroxyde. D'après M. Kopfer, cette méthode donne des résultats trop faibles. Le même chimiste n'a obtenu que des résultats tout à fait défectueux avec le mode de dosage indiqué récemment par M. Wolters (1) et consistant à agiter un poids donné de chlorure de chaux à doser avec un excès de mercure métallique : l'hypochlorite donne de l'oxyde de mercure et le chlorure donne du calomel insoluble; reprenant par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, on trouve dans la liqueur une quantité de bichlorure de mercure correspondante au poids d'oxyde de mercure formé et par suite à celui d'hypochlorite cherché. M. Kopfer a obtenu au contraire des résultats concordants par les méthodes de M. Bunsen et de M. Penot. La première consiste à traiter de l'iodure de potassium en excès par un poids donné de chlorure de chaux, puis à doser l'iode mis en liberté au moyen d'une solution titrée d'acide sulfureux ou d'hyposulfite de soude. La seconde est une modification du procédé de Gay-Lussac : dans une solution de chlorure de chaux on verse une solution d'arsénite de soude jusqu'à disparition du chlore; la présence de ce dernier est constatée en touchant avec une baguette mouillée de liquide un papier imprégné d'iodure de potassium amidonné que le chlore bleuit immédiatement.

Cette discussion est doublement intéressante. Le point scientifique en question présente un intérêt réel propre, et de plus, il est remarquable qu'une incertitude de ce genre subsiste encore au sujet d'un produit dont l'industrie prépare chaque jour des quantités énormes.

E. Jungfleisch.

(1) *Dingler's polytechnischer Journal*, t. CCX, p. 362.

Le Gérant : Georges MASSON.

3182 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Cᵉ, rue Racine, 26.

Recherches sur un sulfate qui paraît contenir un nouvel oxyde de manganèse; par M. E. Fremy.

Tous les chimistes connaissent le liquide d'un rouge vineux qui se forme, dans la préparation de l'oxygène, lorsque l'acide sulfurique concentré agit sur le peroxyde de manganèse. La constitution de ce composé est encore incertaine.

J'ai essayé souvent de déterminer sa composition, mais, jusqu'à présent, mes efforts ont été infructueux, parce que ce corps est d'une grande instabilité, qu'il est décomposé par la chaleur et par l'eau, qu'il ne se forme jamais qu'en proportion très-faible, et qu'il n'est produit que par certains échantillons de peroxyde de manganèse. J'ai donc cherché à préparer ce composé par une autre méthode, et à l'obtenir dans un état de pureté qui me permettrait d'en faire l'analyse.

En étudiant les principales propriétés du liquide coloré qui prend naissance dans l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde de manganèse, j'ai cru reconnaître qu'il devait avoir pour base un oxyde qui se placerait, par son degré d'oxydation, entre le protoxyde et le sesquioxyde de manganèse : j'ai eu alors la pensée, pour le produire, de faire agir un sel de sesquioxyde de manganèse sur un sel de protoxyde. Dans ces conditions, le sel que je voulais étudier s'est formé de la manière la plus régulière et la plus facile : je l'ai même obtenu à l'état cristallisé.

Pour engendrer ce sel, j'ai préparé d'abord le sulfate de sesquioxyde de manganèse en traitant le permanganate de potasse par un excès d'acide sulfurique trihydraté. L'acide permanganique, qui, dans cette réaction, est isolé sous forme huileuse, se décompose peu à peu, dégage de l'oxygène et finit par produire du sulfate de sesquioxyde de manganèse, qui colore la liqueur en jaune.

En versant dans ce liquide, qu'il faut laisser en grand excès et qui doit rester très-acide, une dissolution saturée de sulfate de protoxyde de manganèse, on obtient immédiatement une

liqueur colorée en rouge vineux, qui laisse déposer des tables hexagonales peu solubles dans l'acide sulfurique : ces cristaux sont déliquescents et décomposés par l'eau, par la chaleur et par le papier; on ne peut donc les dessécher et les purifier qu'au moyen de la porcelaine dégourdie.

Lorsque les deux dissolutions salines sont concentrées, au moment de leur mélange, elles se prennent souvent en masse cristalline.

Le sel qui se produit dans les conditions que je viens d'indiquer est précisément celui que je cherchais; c'est lui qui prend naissance dans la réaction de l'acide sulfurique sur le peroxyde de manganèse, et qui donne à la liqueur une coloration d'un rouge vineux : on comprend, en effet, que l'acide sulfurique, en agissant sur l'oxyde de manganèse, puisse former à la fois du sulfate de protoxyde et du sulfate de sesquioxyde de manganèse.

C'est probablement ce corps qui se forme lorsqu'on introduit du sesquioxyde de manganèse dans une dissolution acide de sulfate de manganèse : les chimistes qui ont constaté sa production lui ont donné le nom de sulfate manganéso-manganique. Ce sel se dissout dans l'acide sulfurique trihydraté, qu'il colore en rose violacé, mais est décomposé immédiatement par l'eau; il se précipite, dans ce cas, un oxyde brun de manganèse ; le liquide retient un mélange de sulfate de protoxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

C'est sur cette décomposition que j'ai basé le mode d'analyse du nouveau sel; il m'était facile, en effet, d'isoler ainsi ses éléments constitutifs et d'en déterminer les proportions.

L'analyse de ce composé se rattache à l'étude des oxydes de manganèse que je termine en ce moment : je demande donc à l'Académie la permission de remettre à une prochaine communication tous les détails analytiques qui se rapportent au nouveau sel et aux oxydes salins du manganèse.

Nouvelles recherches thermiques sur la formation des composés organiques. Acétylène; par M. Berthelot.

1. L'étude de la formation des composés organiques m'a conduit à en examiner le mécanisme général, c'est-à-dire la nature et la grandeur du travail des forces moléculaires, ce dernier étant mesuré par les quantités de chaleur dégagées. Après avoir établi (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. VI, p. 329) que ces quantités pouvaient être déduites des chaleurs de combustion, méthode irréprochable en principe, mais qui fait dépendre les valeurs cherchées de la différence entre des valeurs beaucoup plus grandes, j'ai cherché des méthodes plus directes, fondées sur les réactions de la voie humide, et susceptibles d'être réalisées dans les conditions plus précises du calorimètre ordinaire. C'est ainsi que j'ai étudié successivement la formation des *composés nitriques et nitrés* (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 260); celle de la *série du cyanogène* (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. V, p. 433); celle des *acides formique et oxalique* (même volume, p. 289); la formation des *alcoolates*, *phénates* (même recueil, 4e série, t. XXIX, p. 289) et autres *sels des acides organiques* (même recueil, 5e série, t. IV, p. 80, et t. VI, p. 325); celle des *chlorures acides et acides anhydres* (en commun avec M. Louguinine, même recueil, 5e série, t. VI, p. 289); je vais présenter maintenant à l'Académie mes expériences sur l'*acétylène*, sur l'*aldéhyde*, et sur la *formation des éthers au moyen des carbures d'hydrogène et des alcools*, problème le plus général peut-être qui soit en chimie organique.

2. J'ai oxydé l'acétylène par le permanganate de potasse. En rendant ce réactif tour à tour alcalin et acide, on peut brûler complétement l'acétylène et le changer en eau et acide carbonique. C'est ce que j'ai vérifié par des dosages rigoureux, en complétant la réduction du réactif à l'aide d'une solution titrée d'acide oxalique. Par exemple, le poids de l'acétylène absorbé (déterminé par la pesée directe de la liqueur) étant

$0^{gr},1595$, le poids de l'oxygène consommé dans son oxydation a été trouvé égal à $0^{gr},492$. Le calcul indique $0^{gr},491$.

3. Voici comment j'ai mesuré la chaleur dégagée par cette oxydation, à l'aide d'un procédé qui s'applique à beaucoup de réactions analogues, et qui comporte des manipulations moins compliquées et une pesée de la matière plus certaine que les combustions opérées au moyen de l'oxygène libre.

Préliminaires. — On place dans une fiole 500 centimètres cubes d'une solution de permanganate de potasse très-pur, renfermant 10 grammes au litre; puis 25 centimètres cubes d'une solution de potasse; la fiole est pourvue d'un bouchon à trois trous, dont deux destinés à l'entrée et à l'issue des gaz. Le dernier trou reçoit la tige d'un thermomètre calorimétrique : la fiole elle-même, dont on connaît la valeur en eau, est destinée à servir de calorimètre. On la pèse avec le bouchon, les tubes, le thermomètre, etc., sur une balance sensible au demi-milligramme, en prenant comme tare un vase de même verre et de même surface; puis on place la fiole dans la double enceinte entourée d'eau qui sert à mes expériences ordinaires : on suit la marche du thermomètre de minute en minute, pendant un quart d'heure.

Première phase. — On fait alors arriver lentement l'acétylène pur et sec en le déplaçant du flacon qui le renferme par un écoulement de mercure. On agite sans cesse la fiole; quand le thermomètre s'est élevé de 4 à 5°, ce qui exige vingt minutes environ, on arrête le gaz : la réaction continue d'elle-même (probablement par suite de la destruction lente d'un peu de formiate, transitoirement formé) et le maximum est atteint sept à huit minutes plus tard; il persiste pendant trois minutes; puis le thermomètre baisse, et l'on en suit la marche pendant vingt minutes. Cela fait, on pèse la fiole : son accroissement de poids est égal au poids de l'acétylène absorbé.

Après la pesée, qui dure dix minutes, la température de la fiole ayant baissé d'un tiers de degré, on la replace dans l'enceinte et l'on suit de nouveau la marche du thermomètre pendant cinq minutes. On prend alors la fiole, on la refroidit à l'aide d'un filet d'eau froide, de façon à en abaisser la température de 1°,5 environ; on la replace dans l'enceinte et l'on

mesure la vitesse du refroidissement qui répond à cette nouvelle température. On refroidit encore et l'on mesure la vitesse du refroidissement pour une température plus basse que la précédente de 1°,5. Enfin on ramène la température de la fiole au voisinage de la température initiale, et l'on mesure une dernière fois la vitesse du refroidissement : ce qui sert de contrôle à la mesure initiale.

On possède alors toutes les données nécessaires pour calculer la chaleur dégagée pendant les vingt minutes de la réaction, sans avoir besoin de faire aucune hypothèse théorique sur la vitesse du refroidissement : celle-ci étant donnée, pour chacune des températures qui se sont succédé, par une courbe dressée empiriquement, méthode que j'ai coutume d'employer dans les cas de ce genre. J'ajouterai que la correction du refroidissement est faible dans les conditions où j'opère. Par exemple, le maximum surpassant de 4°,940 la température initiale, la correction totale du refroidissement a été trouvée à 0°,136, c'est-à-dire à $\frac{1}{40}$ environ de la valeur totale.

Le poids de l'acétylène absorbé était $0^{gr},1595$.

La chaleur dégagée pendant cette première phase est énorme : elle a été trouvée, dans deux expériences, égale à $456^{cal},2$, et 456,0 pour $C^4H^2 = 26^{gr}$. Mais cette quantité de chaleur ne répond pas à une réaction simple et bien connue; outre que le carbonate formé est mêlé d'oxalate, l'oxyde de manganèse précipité n'offre pas une composition certaine et entraîne de la potasse en combinaison. Il est donc nécessaire de tout ramener à un état final absolument défini.

Deuxième phase. — A cet effet, on calcule la proportion d'acide oxalique nécessaire pour compléter la réduction du permanganate; on prend cette proportion, et même un peu plus, dissoute dans 50 parties d'eau; on mélange la liqueur avec une solution étendue d'acide sulfurique renfermant un poids connu de cet acide, dans le rapport de 30 à 40 équivalents pour 1 équivalent de permanganate primitif; le tout est additionné avec une quantité d'eau telle que le volume total de la liqueur égale une fois et demie à deux fois le volume d'eau nécessaire pour dissoudre complétement tout l'acide carbonique qui va être formé, tant aux dépens de l'acétylène que de

l'acide oxalique. Cette masse est introduite dans un grand calorimètre de platine et l'on en prend la température.

D'autre part, on amène à la même température, ou sensiblement, la liqueur obtenue par la première réaction du permanganate alcalin sur l'acétylène, liqueur qui renferme de l'oxyde de manganèse en suspension. On la verse alors dans le calorimètre de platine; on rince la fiole avec quelques centimètres cubes de la liqueur oxalico-sulfurique, mis de côté à cet effet; on verse aussi ce résidu dans le grand calorimètre.

J'ai encore opéré le mélange des deux liqueurs par un autre procédé, peut-être plus exact, qui consiste à immerger la fiole, remplie de permanganate en partie réduit, dans le grand calorimètre de platine, renfermant à l'avance la liqueur oxalico-sulfurique; on prend la température des deux liqueurs, puis on brise entièrement le fond de la fiole, et l'on mêle les deux liquides par des mouvements rapides.

Quel que soit le procédé du mélange, l'oxydation s'effectue aussitôt, et la liqueur se décolore complétement dans un espace de temps qui ne dure pas plus de trois à quatre minutes.

On suit encore la vitesse de refroidissement consécutif, lequel n'a entraîné cette fois qu'une correction égale à la deux cent cinquantième partie de la chaleur mesurée, c'est-à-dire presque négligeable.

Calcul. — Ces données obtenues, on calcule la chaleur dégagée pendant la première phase de la réaction, dans un milieu acide; on l'ajoute à la chaleur dégagée pendant la seconde phase de la réaction dans un milieu alcalin. Cette somme représente la chaleur dégagée par la formation de l'eau et de l'acide carbonique dissous, aux dépens d'un poids connu d'acétylène réuni à un poids connu d'acide oxalique, l'oxygène étant emprunté au permanganate de potasse, dont les autres composants se trouvent ramenés à l'état final de sulfates de manganèse et de potasse, en présence d'un très-grand excès d'acide sulfurique.

Dans ces conditions, la chaleur prise par l'acide oxalique peut être calculée à l'aide des données de mon mémoire sur la chaleur de combustion de cet acide (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. V, p. 305); l'excès de chaleur développé

dans l'oxydation par le permanganate, employé au lieu d'oxygène libre et dans les conditions spéciales de la combustion précédente, est également connu par mes expériences (même recueil, 5e série, t. V, p. 309); enfin la chaleur de dissolution de l'acide carbonique dans l'eau, d'après mes expériences, est égale à $+ 5^{cal},6$ pour $C^2O^4 = 44^{gr}$.

4. C'est ainsi que l'on parvient à calculer la chaleur dégagée par la combustion de l'acétylène au moyen de l'oxygène libre

$$C^4H^2 \text{ (gaz)} + O^{10} \text{ (gaz)} = 2C^2O^4 \text{ (gaz)} + H^2O^2 \text{ (liquide)}.$$

J'ai trouvé, dans plusieurs expériences concordantes, cette quantité égale à $+ 321^{cal}$ pour $C^4H^2 = 26^{gr}$.

M. Thomsen a obtenu de son côté (*Poggendorff Annalen*, t. CXLVIII, p. 387), en brûlant l'acétylène par l'oxygène libre, des nombres compris entre 315 et 308, en moyenne 311^{cal} : résultats dont la différence avec le mien propre ne surpasse pas celle qu'on pouvait attendre de la diversité des méthodes et de la grande complication qu'elles offrent l'une et l'autre dans l'exécution.

5. On déduit du nombre 321 que la formation de l'acétylène, au moyen du carbone et de l'hydrogène libre, absorbe une quantité de chaleur considérable, soit

$$- 64^{cal} \text{ pour } C^4 \text{ (diamant)} + H^2 = C^4H^2,$$

ou $- 58^{cal}$, si l'on prend le carbone du charbon de bois comme point de départ. L'acétylène est donc formé avec absorption de chaleur, comme j'avais cru pouvoir l'annoncer dès 1865 (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. VI, p. 385, 387; t. XII, p. 96; t. XVIII, p. 161, 175), d'après des inductions fondées sur l'étude de ses réactions.

Sur l'hyposulfite de potasse; par M. Berthelot.

Les analyses des produits de combustion de la poudre signalent toutes, depuis une vingtaine d'années, l'hyposulfite

potassique à côté du sulfure, et cela dans une proportion qui varie entre des limites fort étendues, telles que 2 et 20 centièmes, sans changement apparent dans les conditions (Noble et Abel). Le rôle de ce sel dans l'explosion a même donné lieu à une théorie ingénieuse de M. Fedorow, d'après laquelle la formation de l'hyposulfite et du sulfure serait due à la réduction par le charbon du sulfate de potasse, formé tout d'abord :

(1) $AzO^6K + S + C = SO^4K + Az + CO^2$,
(2) $2SO^4K + 2C = S^2O^3K + CO^3K + CO^2$,
(2 *bis*) $2SO^4K + 3C = S^2O^3K + CO^3K + 2CO$,
(3) $2S^2O^3K + 3C = 2KS + 3CO^2 + 2S$,

ainsi qu'à la réduction consécutive du carbonate par le soufre excédant :

(4) $4CO^3K + 4S = SO^4K + 3KS + 4CO^2$,
(4 *bis*) $3CO^3K + 4S = S^2O^3K + 2KS + 3CO^2$.

J'ai étudié la stabilité et la formation thermique de l'hyposulfite de potasse, afin de contrôler les opinions précédentes.

Les chiffres trouvés sont négatifs et la valeur absolue en est trop grande pour pouvoir être compensée, même à une haute température, par la différence probable des chaleurs de fusion ou des chaleurs spécifiques. La formation de l'hyposulfite de potasse, d'après les équations de M. Fedorow, donnerait toujours lieu à une absorption de chaleur.

Cette circonstance ne saurait être admise dans aucune réaction chimique directe, accomplie sans le concours d'une énergie étrangère. La seule qui puisse intervenir ici serait l'énergie empruntée à l'acte d'échauffement. Or celle-ci s'exerce uniquement pour donner lieu à la décomposition totale ou partielle, c'est-à-dire à la dissociation des composés chimiques, dissociation qui s'accomplit avec absorption de chaleur et qui d'ailleurs peut être suivie par une nouvelle réaction, développée avec dégagement de chaleur, entre les corps ainsi formés par dissociation et d'autres substances présentes dans le système. Mais la condition *sine quâ non* de cette nouvelle réaction est évidemment que les composés qu'elle détermine soient indécomposables à la température où elle a lieu, ou tout au moins plus stables que les composés primitifs. Autrement les

nouveaux composés ne pourront se former ; ou bien il s'en formera tout au plus quelques traces, dont la quantité sera réglée par le rapport des stabilités. Par exemple, dans le cas présent, l'hyposulfite de potasse devrait être indécomposable à la température qui dissocie le sulfate de potasse, ou tout au moins dissocié à un degré analogue, pour pouvoir subsister en proportion comparable au sulfate, après refroidissement. De même pour la transformation du carbonate en hyposulfite.

J'ai été ainsi conduit à étudier la stabilité de l'hyposulfite de potasse. J'ai chauffé ce sel sec, au bain d'alliage, dans une atmosphère d'azote. Jusque vers 500° il n'éprouve aucune altération notable, si ce n'est que le gaz se charge de traces d'hydrogène sulfuré (provenant d'un peu d'humidité que le sel retient jusque vers cette température). Le dosage par l'iode indique que le sel, après quelque temps de chauffage à 500°, contient encore 98 centièmes d'hyposulfite réel.

Pour déterminer la décomposition de l'hyposulfite de potasse, il faut élever la température notablement au-dessus et jusqu'à un degré que mes thermomètres à air n'indiquaient plus, à cause du ramollissement du verre. Ce degré (que je regarde comme un peu supérieur à 550°) une fois atteint, le sel se fonce et noircit en se changeant en polysulfure et sulfate, conformément à la réaction décrite par les auteurs :

$$4S^2O^3K = 3SO^4K + KS^5.$$

Cette décomposition ne donnant naissance à aucun produit volatil, ne saurait être influencée par la pression. Une température un peu plus haute, quoique inférieure à la fusion du verre, détruit à son tour le polysulfure, avec sublimation de soufre ; d'où

$$4S^2O^3K = 3SO^4K + KS + S^4,$$

réaction qui dégagerait + 27,7 à la température ordinaire. En fait elle dégage de la chaleur, à la température même à laquelle elle s'effectue ; car la réaction une fois commencée continue d'elle-même, alors qu'on écarte la source de chaleur.

Je conclus de ces faits qu'une proportion considérable d'hyposulfite, telle que 20 centièmes, ne saurait ni se former

ni subsister, soit à la température de l'explosion de la poudre, soit même au rouge, la formation en ayant lieu aux dépens du sulfate ou du carbonate de potasse, qui ne donnent nul indice de décomposition à la température rouge.

Si donc l'hyposulfite prend réellement naissance dans cette explosion, ce ne saurait être qu'en très-petite quantité et à la façon de ses produits secondaires, soustraits par un brusque refroidissement à l'action lentement décomposante de la température qui leur a donné naissance.

Reste à expliquer les fortes doses d'hyposulfite que signalent les analyses des auteurs parmi les produits de l'explosion de la poudre. Je les attribue à une absorption de l'oxygène de l'air, opérée au moment où l'on ouvre les appareils et où l'on recueille ces produits chargés de sulfure potassique et éminemment oxydables et hygrométriques; elle continue pendant les manipulations analytiques, trop compliquées pour être protégées efficacement contre l'accès de l'air, malgré toutes les précautions prises. C'est ce que l'on peut montrer par la discussion des nombres mêmes des auteurs. M. Fedorow remarque que l'hyposulfite se développe surtout en vase ouvert, le sulfure sous pression (c'est-à-dire en vase clos); ce qui est conforme à l'opinion que je soutiens. Dans les nombreuses analyses que renferme le remarquable mémoire de MM. Noble et Abel (*Philos. Trans.*, p. 74-75, 1875), la somme des produits est d'ordinaire égale à 100 ; mais les auteurs n'y font pas figurer l'eau, n'ayant pu la doser directement. Or, le poids de l'eau, déduit de la proportion initiale d'hydrogène qu'ils indiquent dans la poudre (sous forme d'eau hygrométrique et de charbon hydrogéné), aurait dû s'élever à 3 ou 4 centièmes. Il y a là, je crois, compensation de deux erreurs de signe contraire : une perte d'oxygène et d'hydrogène sous forme d'eau, et un gain d'oxygène fixé sur le sulfure pendant les manipulations La compensation, d'ailleurs, n'est pas toujours exacte. Quand l'hyposulfite est peu abondant (3,4 pour 100, n° 14), l'analyse même signale une perte de 1 centième d'oxygène; mais, quand ce sel domine, tout le sulfure ayant disparu (n° 47 et n° 42), l'excès d'oxygène surpasse l'eau perdue de 1,5 et 1,6 ; ce qui fait un excès total de 5 centièmes. Les excès d'alcali

libre trouvés précisément dans l'un de ces cas (n° 42) par les auteurs sont une nouvelle preuve de la transformation, le rapport du soufre au potassium dans l'hyposulfite étant double du sulfure. Enfin la chaleur dégagée, calculée d'après les nombres des analyses, montre qu'il devrait y avoir un excès thermique d'un sixième environ dans les réactions où l'hyposulfite domine sur celles où il manque: excès qui ne se retrouve point dans les déterminations calorimétriques, lesquelles fournissent, d'après MM. Noble et Abel, des nombres à peu près constants.

Cristallisation des eaux météoriques; par M. G. TISSANDIER (1).

Dans une précédente note, j'ai mentionné les cristallisations microscopiques que l'on obtient par l'évaporation spontanée d'une goutte d'eau météorique, et qui sont dues principalement au nitrate d'ammoniaque. Les variétés de formes de ces cristaux sont, en quelque sorte, innombrables; ils affectent souvent des aspects très-remarquables, comme on en jugera par les deux figures ci-dessous, que j'ai dessinées au microscope sous un grossissement de 500 diamètres.

Dans la *fig.* 1, j'ai réuni des cristaux obtenus dans plusieurs préparations avec de l'eau de pluie recueillie à l'Observatoire de Sainte-Marie-du-Mont (Manche), en juin 1875. On aperçoit de fines dentelures, imitant des plumules d'une grande délicatesse, de petits cristaux légèrement arrondis sur les angles et gracieusement ramifiés, des croix à quatre branches et à six branches. Ces cristaux, qui ne se forment bien que dans l'eau des premières pluies et des premières neiges, sont déliquescents; ils ne tardent pas à se déformer sous l'action de l'humidité de l'air. Avec des précautions spéciales, on a pu toutefois reproduire par la photomicrographie une préparation analogue.

La *fig.* 2 représente rigoureusement les cristaux formés sur le bord d'une goutte d'eau de neige évaporée à sec, et recueillie à Paris le 11 janvier 1876. Cette forme singulière de glaives ou de croix est souvent affectée par le nitrate d'ammoniaque dans

(1) Note présentée à l'Académie des sciences.

Fig. 1.



les eaux météoriques, et si, dans toutes les préparations, on ne rencontre pas des groupements aussi remarquables de ces cristaux en croix, on trouve presque tojours un certain nombre de ceux-ci, isolés çà et là dans le dépôt de l'eau météorique.

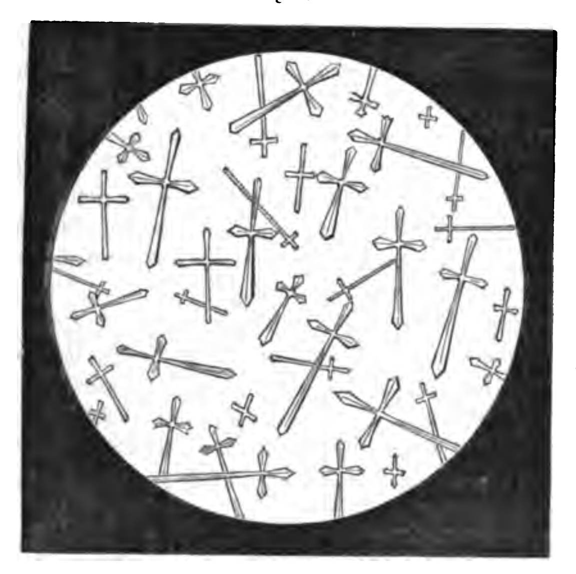
J'ai cherché à reproduire artificiellement de semblables cristallisations au moyen d'une solution très-étendue de nitrate d'ammoniaque, mais c'est en vain que j'ai varié les modes d'évaporation : je n'ai jamais produit, dans tous les cas, que des cristaux uniformes, ramifiés de la même façon, autour d'une tige médiane. J'attribue le mode de cristallisation du nitrate d'ammoniaque, dans les eaux météoriques, à la matière organique que ces eaux contiennent, et qui me paraît digne d'être étudiée d'une façon spéciale.

Quand on évapore, dans une grande capsule de platine, un volume de plusieurs litres d'eau de pluie ou de neige, le fond du vase, après l'opération, est tapissé d'une substance cassante et dure, légèrement jaunâtre, tout à fait analogue d'aspect à de l'albumine coagulée. Il est probable que la présence de cette substance organique toute particulière, dans une solution,

exerce une influence spéciale sur les cristallisations qui s'y forment. Je me promets de revenir prochainement sur l'étude de



Fig. 2.



cette matière organique contenue dans les eaux météoriques.

Réponse à la dernière note de M. F. Glénard, *relative au rôle de l'acide carbonique dans le phénomène de la coagulation spontanée du sang;* par MM. E. Mathieu et V. Urbain (1).

La note de M. Glénard, insérée dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXII, p. 12, contient les détails d'une expérience regardée par l'auteur comme tout à fait décisive pour démontrer que l'acide carbonique ne joue aucun rôle dans le phénomène de la coagulation spontanée du sang.

Cette expérience peut être résumée ainsi : Sur un animal vivant (solipède), on isole, à l'aide de deux ligatures, une portion de jugulaire, puis on la détache. Le segment est ensuite

(1) Note présentée à l'Académie des sciences.

suspendu à l'air pendant un certain temps, afin d'attendre la précipitation des globules et la séparation du plasma. Ce résultat obtenu, on isole, au moyen d'une ligature intermédiaire, la zone qui renferme le plasma et l'on fait écouler les globules qui occupent la partie inférieure du segment. Cette dernière portion du vaisseau est alors remplie avec de l'acide carbonique, puis fermée de nouveau, de telle sorte qu'en enlevant la ligature médiane on puisse mettre en contact direct le gaz et le plasma. *Après avoir favorisé le mélange à l'aide de mouvements d'oscillations et de malaxation*, on place le segment au fond d'un vase où l'on dirige un courant d'acide carbonique. *Après une heure de séjour* dans ces conditions, M. Glénard a trouvé le plasma encore fluide.

En suivant les détails de cette expérieuce, on peut se convaincre qu'elle ne diffère pas essentiellement de celles auxquelles il a été répondu. Dans une note précédente (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXII, p. 247 et 340), nous avons montré : 1° la rapidité avec laquelle l'acide carbonique traverse les membranes animales humides, de dedans en dehors; 2° la lenteur avec laquelle ce même acide carbonique pénètre de dehors en dedans, lorsqu'un liquide est contenu dans l'intérieur de ces membranes. Il résulte du premier fait rappelé ci-dessus que les modifications apportées par M. Glénard à son expérience primitive ne pouvaient en modifier sensiblement les résultats. L'acide carbonique, introduit directement dans le vaisseau, doit en effet s'éliminer en grande partie, sinon en totalité, pendant le temps que nécessitent la pose de nouvelles ligatures et les mouvements d'oscillations et de malaxation communiqués au segment, mouvements effectués évidemment à l'air (1); par conséquent, lorsque le plasma est introduit dans un vase plein d'acide carbonique, il se trouve soumis à peu près uniquement à l'influence du gaz passant de dehors en dedans au travers des parois vasculaires; or il résulte de nos expérienees que ce passage est très-lent (2).

---

(1) Cette élimination est du reste établie par l'une des expériences de M. Glénard, citée page 27 du mémoire auquel il nous renvoie.

(2) On peut objecter, il est vrai, que la moindre quantité de gaz acide

La nouvelle objection de M. Glénard ne nous paraît donc pas plus fondée que les précédentes. Pour que l'acide carbonique coagule du plasma ou du sang dans les conditions qu'il indique, il faut du temps, ou une température ambiante élevée. On sait que, si l'on opère à une très-basse température, la coagulation ne s'observe guère, non pas que l'acide carbonique fasse défaut, mais parce que la combinaison chimique qui détermine la coagulation ne peut avoir lieu.

Les expériences suivantes mettent en relief l'influence du temps et de la température :

La jugulaire d'un cheval pleine de sang a été partagée, quatre heures après sa séparation, en quatre segments au moyen de ligatures. Deux segments furent laissés à l'air, et les gaz de l'un d'eux ayant été extraits au moyen de la pompe à mercure, la proportion d'acide carbonique trouvée s'éleva à 20 p. 100. Les deux autres furent introduits dans un flacon rempli d'acide carbonique, la température du laboratoire étant de 12°. Au bout de deux heures, la coagulation s'était produite dans l'un d'eux ; l'autre, soumis à l'analyse, à peu près au même moment, renfermait 92 p. 100 d'acide carbonique.

La même expérience, répétée avec du plasma de cheval, a donné 14 p. 100 d'acide carbonique au début, et 80 p. 100 après la coagulation survenue au bout d'une heure quarante minutes, à la température de 14°.

Ainsi le résultat, que M. Glénard n'a pas constaté en une heure, a été obtenu en une heure quarante minutes et par une température de 14°; nous avons expliqué les causes de ce retard.

Un milieu d'acide carbonique n'est pas nécessaire pour obtenir la coagulation du sang conservé dans un vaisseau, lorsque la température ambiante n'est pas trop basse; car l'élimination de l'acide carbonique n'est jamais complétée par ce procédé.

Un vaisseau plein de sang, emprunté à un cheval, après cinq heures de

---

non endosmosé, mis en contact direct avec du plasma, devrait y déterminer une coagulation immédiate; mais il n'en est rien, parce que ce plasma contient des sels alcalins, susceptibles de contracter avec l'acide carbonique des combinaisons assez stables pour que ce gaz n'agisse pas sur la fibrine en dissolution dans le liquide, sinon lorsque la proportion de gaz est suffisante ou à une température voisine de celle du corps de l'animal dont le sang est mis en expérience.

conservation par une température de 10°, fut partagé au moyen d'une ligature en deux segments. L'un fut conservé à cette même température de 10°; l'autre fut suspendu dans une chambre où le thermomètre indiquait 20°; celui-ci était coagulé au bout d'un quart d'heure, tandis que le premier était toujours fluide.

Enfin nous opposerons à M. Glénard les expériences suivantes, qui nous paraissent plus propres à résoudre la question :

Une certaine quantité de sang, au sortir du vaisseau d'un chien, est reçue dans un intestin de poulet convenablement préparé. On agite pendant cinq minutes, afin de permettre le départ, par exosmose, de la majeure partie de l'acide carbonique. Ensuite, le sang est réparti dans deux verres; le premier est traversé par un courant d'air ou de tout autre gaz neutre; dans le second, passe un courant d'acide carbonique. Ce dernier est coagulé en quelques secondes, la température du milieu étant de 25°, tandis que, dans le premier, le sang reste complétement liquide.

Une expérience analogue peut être effectuée avec du plasma : en recevant du sang de cheval, au sortir du vaisseau, dans des tubes de verre, dont le diamètre n'excède pas 0^m,02 et qui sont plongés dans de la glace, la coagulation ne se produit pas : on peut, au bout d'un certain temps, recueillir dans ces tubes un plasma complétement incolore. Si l'on fait passer pendant longtemps un courant d'air privé d'acide carbonique dans ce plasma, étendu de cinq fois au moins son volume d'eau et maintenu à zéro, il est possible de le priver de la plus grande partie du gaz acide qu'il renfermait; dès lors, on peut le ramener à la température ambiante sans qu'il y ait coagulation, mais celle-ci se produit lorsqu'on fait arriver de l'acide carbonique au contact du liquide.

En terminant, nous tenons à remercier M. Bouley, dont l'appui bienveillant nous a fait ouvrir les portes de l'École vétérinaire d'Alfort et nous a permis de réaliser quelques-unes des expériences citées dans cette note.

Sur l'acide équinique; par M. J. Duval, pharmacien à Versailles (1).

M'étant livré, dans ces derniers temps, à des recherches spéciales sur la fermentation du lait de jument (2), j'ai été amené

(1) Note présenté à l'Académie des sciences.

(2) Je ferai remarquer, en passant, que l'albumine ou la lacto-protéine préexistant dans le lait de jument, se trouve transformée, en tout ou en

à faire incidemment la découverte d'un nouvel acide organique naturel.

Pour rappeler son origine en même temps que pour le distinguer de l'acide hippurique avec lequel il ne saurait être confondu, j'ai donné à ce corps nouveau le nom d'*acide équinique.*

Ce composé, que je n'ai pu obtenir jusqu'ici qu'en très-petite quantité, accompagne constamment le liquide éthéré qu'on a fait agir sur l'extrait brut du lait de jument préalablement pulvérisé pour favoriser l'action du dissolvant, et rien n'est plus facile que d'isoler ce nouvel acide des matières grasses avec lesquelles il se trouve mélangé. Il suffit, en effet, pour cela, de traiter par l'eau ou par l'alcool faible le résidu de l'évaporation de l'éther et de jeter le tout sur un filtre mouillé. L'acide, mis en liberté, passe au filtre avec le liquide aqueux ou alcoolique, et le beurre insoluble est retenu par le papier. Les liqueurs, concentrées par l'évaporation, donnent l'acide nouveau dans toute son intégrité, et cette opération simple permet même d'en faire d'emblée le dosage relatif. Un litre de lait *frais* de jument m'a donné, en moyenne, $0^{gr},52$.

Je n'ai pu jusqu'ici faire l'étude complète de l'acide équinique; je puis, néanmoins, lui assigner, dès à présent, les caractères différentiels suivants (1) :

Propriétés organoleptiques : couleur ambrée foncée, odeur fragrante, *sui generis*, rappelant celle des semences fraîches de fenugrec, saveur âpre et aromatique, peu prononcée d'abord, mais laissant bientôt un arrière-goût tenace, très-difficile à définir.

Propriétés physiques : liquide sirupeux dans lequel il se dépose à la longue des cristaux microscopiques formés de groupes ou faisceaux confus de petites aiguilles radiées. Soluble en

partie, pendant la fermentation alcoolo-lactique de ce lait, en une albumine isomérique, présentant tous les caractères de la substance protéique trouvée par MM. Scherer et Terreil dans certains liquides pathologiques et désignée par ces chimistes sous le nom de *paralbumine.*

(1) Il importe que M. Duval poursuive l'étude de cet acide, qu'il en fasse l'analyse élémentaire et qu'il en établisse la formule et le poids moléculaire.

P.

toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther sulfurique. N'est pas volatil sans décomposition.

Propriétés chimiques : soumis à l'action de la chaleur sèche, il devient rouge foncé d'abord, puis noircit en donnant un charbon peu boursouflé. A une température relativement peu élevée, il émet des vapeurs blanches, d'odeur urineuse, condensables en un sublimé semi-liquide, semi-lamellaire, translucide et comme d'aspect onctueux. Ce sublimé, qui est acide comme son générateur, est très-soluble dans l'eau froide et il ne présente aucun des caractères de l'acide benzoïque. En augmentant la chaleur, les vapeurs blanches deviennent entièrement ammoniacales et les dernières vapeurs ignées sont à peine inflammables.

Chauffé en présence de la chaux ou de la baryte caustique, il donne naissance à de l'ammoniaque et, à aucun moment de l'opération, on ne peut percevoir l'odeur de la benzine. Ces derniers caractères montrent que le nouveau composé rentre dans la classe peu nombreuse des acides azotés naturels; ils le différencient en même temps de l'acide hippurique.

Chauffé avec l'acide azotique, il donne immédiatement production à un acide cristallisé, affectant sous le microscope la forme de prismes rectangulaires rhomboédriques; cet acide, toutefois, ne cristallise que dans les liqueurs concentrées, car il est également très-soluble dans l'eau ; il se comporte avec les réactifs comme l'acide équinique lui-même.

L'équinate d'ammoniaque, préparé de façon qu'on ait obtenu une solution chimiquement neutre au tournesol, m'a servi à étudier l'action de l'acide équinique sur les différentes bases. J'ai constaté, de la sorte, que l'acide équinique ne formait aucun précipité avec les bases alcalines ou alcalino-terreuses. Seules, parmi les bases métalliques proprement dites, l'oxyde d'argent et le peroxyde de fer ont donné lieu à des réactions caractéristiques *immédiates*, et ni les acétates de plomb, ni les sels solubles de protoxyde ou de bioxyde de mercure n'ont formé de précipité avec lui. A la longue, pourtant, ces dernières bases précipitent réellement, et je ferai à ce sujet quelques réserves sur lesquelles je reviendrai plus tard.

Avec l'azotate d'argent, l'équinate d'ammoniaque neutre

forme un précipité gris sale, très-ténu, amorphe, et présentant cette particularité qu'il devient bientôt brun, puis noir dans l'obscurité et rien que sous l'influence de l'air humide. Y a-t-il dans ce cas réduction d'argent métallique ou est-ce un simple phénomène allotropique? Tout porte à croire qu'il y a là une action réductrice puissante, car j'ai observé que le précipite d'équinate d'argent, soluble dans l'ammoniaque lorsqu'il est récent, ne l'est plus lorsqu'il a noirci. J'ajouterai, d'autre part, qu'il y a une réduction manifeste d'or métallique lorsqu'on mélange simplement à froid la solution d'un équinate avec celle du chlorure d'or. Dans ces circonstances, la solution équinique perd son odeur caractéristique et devient inodore. Les mêmes phénomènes se produisent, quoique beaucoup plus lentement, avec les solutions hydrargyriques.

L'équinate d'ammoniaque, traité par un persel en fer, donne naissance, dans le mélange, à une coloration brun marron, sans qu'il y ait formation de précipité.

L'équinate de chaux dont j'ai provoqué la formation sous des lamelles de verre mince, cristallise sous la forme de fines aiguilles prismatiques isolées ou groupées par paquets rayonnants. C'est, d'ailleurs, la forme cristalline de l'acide équinique lui-même, seulement mieux accusée.

La solution concentrée et chaude d'un équinate, décomposée par un acide minéral, ne donne pas lieu à la production d'acide équinique cristallisé.

Sont caractéristiques, en résumé, pour l'acide équinique, son odeur et sa saveur particulières, sa réaction avec l'azotate d'argent, le perchlorure de fer, et celle complémentaire du chlorure d'or.

Dans quel état l'acide équinique se trouve-t-il dans le lait de jument? Le lait bien frais de jument n'étant jamais acide, l'acide équinique doit donc originellement être combiné à une base quelconque; quelle est cette base?

Ayant remarqué qu'au bout d'un certain temps d'évaporation au bain-marie, le lait en question, primitivement neutre ou alcalin, prenait une réaction acide, je conclus à la présence d'une base volatile, et l'odeur légèrement ammoniacale que je perçus, à deux reprises différentes, me fit croire, de prime

abord, que cette base n'était autre que l'ammoniaque elle-même; je m'étais trompé.

J'ai tenté une première épreuve-contrôle sur la nature de la base cherchée. A cet effet, j'ai mélangé du lait récent avec moitié de son volume d'alcool neutre à 60 centièmes (1), et je l'ai soumis à la distillation fractionnée à la chaleur du bain-marie. A quelque moment que ce fût de l'opération, le liquide distillé ne s'est montré franchement alcalin et j'ai dû, pour régénérer les éléments de l'ammoniaque, agir après coup sur le liquide distillé lui-même qui, dans la supposition d'une base volatile autre que l'ammoniaque, ne pouvait renfermer qu'une ammoniaque composée volatilisable elle-même à la température de 75 à 80° centigrades. Le produit qui avait passé à la distillation, additionné d'un fragment de potasse caustique et chauffé légèrement, a donné naissance, en effet, à des vapeurs franchement ammoniacales, et ces vapeurs, essayées par les réactifs, ont dénoté d'une façon péremptoire la présence réelle du gaz ammoniac libre.

La substance basique, trouvée dans cette expérience, est elle l'une des nombreuses urées composées trouvées jusqu'à présent ou bien est-elle une ammoniaque nouvelle? Je l'ignore, et des épreuves exécutées sur une plus grande échelle pourront seules éclairer ce problème.

---

(1) Les acides organiques ou les diverses zymases qui caillent le lait de vache, ne coagulant pas, dans les mêmes circonstances, le lait de jument, j'ai institué un mode de dosage rapide de ce dernier, basé précisément sur son mélange immédiat avec l'alcool neutre à 60°. Ce réactif, précipitant la matière caséeuse ainsi que le beurre semi-liquide qui l'accompagne, laisse intacts la lactine, la lacto-protéine et les sels; la séparation au filtre mouillé du coagulum d'avec les matières solubles devient donc très-facile, et c'est là, déjà, une donnée très-précieuse pour une analyse immédiate plus complète. —Ce procédé de séparation, qui n'est pas applicable au lait de vache, peut être employé, néanmoins, pour tous les laits animaux qui, comme celui de cavale, sont incoagulables à froid par l'acide acétique; il m'a rendu notamment de grands services pour l'analyse du lait de femme. J'ignore si ce procédé est nouveau; je n'hésite pas, dans tous les cas, à le recommander à l'attention des chimistes.

Nouveau mode d'essai de l'iodure de potassium, permettant d'y constater la présence des différents sels qu'il peut contenir; par M. Lepage, de Gisors.

L'iodure de potassium qui est, sans contredit, et à plus d'un titre, un des médicaments les plus importants, se dissout dans l'alcool à 90 et 92°, non dans la proportion d'une partie *sur six*, comme l'indiquent le *Codex français* (1) et divers autres ouvrages, mais seulement dans celle de une partie *sur douze à treize*, à la température ordinaire, d'après nos expériences; tandis que le carbonate, l'iodate, le sulfate de potasse, ainsi que le chlorure (2) et le bromure de potassium, sels qu'il contient quelquefois en assez forte proportion, y sont tous à peu près insolubles. D'après ces données, nous avons simplifié son mode d'essai en adoptant la méthode suivante qui nous a donné de bons résultats :

On commence par réduire en poudre 50 à 60 grammes de l'iodure parfaitement sec que l'on veut essayer, puis on en prélève 4 grammes que l'on achève de pulvériser finement; on les met dans un petit flacon avec 55 grammes d'alcool à 90 et mieux à 92° (alcool rectifié ne laissant aucun résidu à l'évaporation); on laisse en contact pendant au moins vingt-quatre heures en ayant soin d'agiter *très-souvent*, afin de faciliter la dissolution de l'iodure dans l'alcool, qui ne s'opère que très-lentement. Si, dans ce premier traitement, tout l'iodure disparaît, on peut être certain qu'il ne contient aucun des composés énumérés plus haut et borner là son essai.

Dans le cas, au contraire, où tout le sel n'aurait pas été dissous par cette première opération, il faudrait traiter le résidu à deux ou trois reprises, par 8 grammes de nouvel alcool chaque fois, afin de le débarrasser de toute *trace d'iodure;* puis, pour en connaître le poids, le dissoudre dans un peu

(1) Page 109.

(2) Le chlorure de sodium, dont on a aussi quelquefois reconnu la présence dans l'iodure de potassium, est également insoluble dans l'alcool à 90°.

d'eau distillée, et évaporer la solution dans une petite capsule préalablement tarée. Ce résultat obtenu, il n'y aura plus qu'à déterminer la nature du résidu. Pour cela on le fera dissoudre dans une petite quantité d'eau distillée (15 à 20 grammes) et la solution sera traitée :

1° Par le chlorure de baryum qui, s'il contient du carbonate ou du sulfate ou les deux à la fois, donnera instantanément un précipité que l'acide azotique fera *complétement disparaître* avec légère effervescence dans le cas du *carbonate seul*, et qui restera indissous pour une partie s'il y a *du sulfate;*

2° Par l'acide sulfureux qui, versé avec précaution et goutte à goutte, y produira, s'il renferme de l'*iodate*, une coloration jaune, puis bientôt un trouble brun dû à l'iode de l'acide iodique mis en liberté. En agitant la liqueur avec du sulfure de carbone, il s'emparera de l'iode et se déposera avec une belle couleur rose violacée. Si la solution présentait une réaction alcaline, il serait bon de la faire disparaître au moyen de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, avant d'y verser l'acide sulfureux ;

3° Par quelques gouttes d'un acide très-étendu pour neutraliser le carbonate si la liqueur en contient; puis par de l'eau chlorée, ajoutée petit à petit, laquelle, s'il y a du bromure de potassium, met le brome en liberté en colorant la liqueur en jaune. Le brome est séparé au moyen de l'éther à 65° ou du sulfure de carbone ;

4° Par l'azotate d'argent qui, dans le cas où il n'y aurait pas de bromure, y indiquerait la présence d'un chlorure, s'il y produisait un précipité blanc, caillebotté, soluble dans l'ammoniaque et l'hyposulfite de soude (1), insoluble dans l'acide azotique.

---

(1) Dans nos recherches nous avons reconnu que l'iodure d'argent n'était que faiblement soluble dans l'hyposulfite de soude, contrairement à ce qui a lieu, comme on sait, pour le chlorure et le bromure du même métal, et que jamais cet iodure *pur*, traité par une solution de ce sel, ne lui communiquait la saveur sucrée caractéristique que lui communiquent ces derniers. Aussi peut-on être certain qu'un iodure de potassium est à peu près exempt de chlorure et de bromure, toutes les fois qu'après avoir versé un léger excès d'azotate d'argent dans sa solution, le précipité qui en résulte,

Dans le cas où l'on soupçonnerait un mélange de bromure et de chlorure dans le résidu laissé indissous par l'alcool, il faudrait en mélanger 50 centigrammes à 1 gramme avec le double en poids de bichromate de potasse réduit en poudre, introduire le mélange dans un petit ballon de 60 à 100 grammes, verser dessus 2 à 4 grammes d'acide sulfurique, boucher aussitôt avec un bouchon en caoutchouc dans lequel on aura préalablement adapté un petit tube recourbé à angle droit de 10 à 12 centimètres de longueur, et chauffer sur la lampe à alcool, en recevant les vapeurs qui se dégagent dans 20 grammes d'eau contenant 3 grammes d'ammoniaque. S'il y a du chlorure, il se dégagera de l'acide chromo-chromique (chromate de chlorure de chrome) qui colorera la liqueur ammoniacale en *jaune*, tandis que, s'il n'y a que du bromure, *elle restera incolore*. Nous avons répété plusieurs fois cette expérience, qui n'est que l'application d'une réaction indiquée par H. Rose; elle donne des résultats certains et peut être exécutée en quelques minutes en procédant comme nous l'indiquons. Nous l'avons trouvée sensible à 20 centigrammes de chlorure et elle le serait probablement encore pour une quantité moindre.

Si un iodure de potassium laissait pour résidu de son traitement par l'alcool un mélange un peu considérable de chlorure et de bromure, on pourrait, après s'être assuré qu'il ne contient ni *carbonate*, ni *iodate*, ni *azotate*, ni *sulfate*, y doser ces deux sels haloïdes au moyen du procédé bromométrique de M. Falières (1).

Nouveau réactif des acides et des alcalis; par M. FRÉBAULT, pharmacien de 1re classe.

En préparant des dérivés de l'acide picrique, j'ai remarqué que les *dinitramidophénates* (picramates) (2) de potasse, de soude,

---

bien lavé, ne se dissout pas sensiblement dans une solution d'hyposulfite de soude, *et ne lui communique aucune saveur sucrée.*

(1) Nous croyons devoir rappeler que M. Personne a publié dans ce recueil, t. XXI, p. 5, un très-bon procédé pour le tirage de l'iodure de potassium.

(2) L'acide picramique $C^6H^2(AzO^2)^2AzH^2, OH$ (*dinitramidophénol*) est

d'ammoniaque et de chaux constituent des réactifs extrêmement sensibles, pouvant en toutes circonstances remplacer le tournesol. Ces sels, qui sont d'un beau *rouge*, virent au *jaune verdâtre* sous l'influence des acides les plus faibles : les alcalis les ramènent au rouge.

Depuis quelque temps j'emploie comme réactif des acides et des alcalis une solution de *picramate de chaux*, ou bien du papier imprégné de ce sel. A défaut de tournesol, on pourra donc avoir recours à ce procédé. La préparation de ce réactif est d'ailleurs très-simple : on réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque en excès, de l'acide picrique en solution dans l'alcool ; on a ainsi du *picramate d'ammonium* qui peut servir. Si l'on veut, on peut obtenir avec ce sel du picramate de chaux qui me paraît d'une conservation plus facile. Les solutions de ces sels sont d'un rouge magnifique : en y plongeant des bandelettes de papier non collé, et les faisant sécher, on a un excellent papier réactif qui, s'il est préparé avec le sel de chaux surtout, peut se conserver très-longtemps en ayant soin de l'enfermer dans un flacon. Dans les essais acidimétriques et alcalimétriques, ces solutions de picramates remplacent parfaitement la teinture de tournesol.

---

dérivé de l'acide picrique $C^6H^2(AzO^2)^3,OH$ (*trinitraphénol*). AzO^2 est remplacé par AzH^2. On prépare l'acide picramique en traitant une solution alcoolique d'acide picrique par le sulfhydrate d'ammoniaque et en évaporant à une douce chaleur. On décompose ensuite par l'acide azotique le picramate d'ammoniaque formé. L'acide picramique cristallise en prismes rhomboïdaux d'un rouge orangé. Il forme avec les oxydes des sels rouges et bien cristallisés (dinitramidophénates ou picramates), dans lesquels OH est remplacé par OM.

Lorsqu'on soumet l'acide picramique à l'action prolongée du sulfhydrate d'ammoniaque, deux groupes AzO^2 se transforment en $(AzH^2)^2$ et donnent naissance au *diamidonitrophénol* $C^6H^2(AzO^2)(AzH^2)^2OH$.

P.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherches sur la constitution des matières collagènes; par MM. P. Schützenberger et A Bourgeois.

Nos expériences ont porté sur l'ichthyocolle, l'osséine, la gélatine et la chondrine provenant des cartilages costaux de veau.

En appliquant à ces produits dégraissés à l'éther la méthode générale d'investigation décrite antérieurement, on a trouvé les résultats suivants :

Nature du dosage.	Ichthyocolle.	Osséine.	Gélatine.	Chondrine.
Azote de l'ammon. degagée.	3,47–3,49	3,35	2,8	2,88
Acide oxalique.	4,1	3,62	3,30	4,2
Acide carbonique.	2,5-2,9	3,1	2,72	2,45
Acide acétique.	1,5-1,5-1,9	1,44	1,5	4,69

Nature du dosage.		Ichthyocolle.	Osséine.	Gélatine.	Chondrine.	
Analyse élémentaire du mélange amidé	Carbone. .	44,83	46,26-46,7	45,16	46,9	46,4
	Hydrogène.	7,37	7,31-7,6	7,36	7,04	7,10
	Azote. . .	14,44	14,40	14,30	11,7	11,6
	Oxygène. .	33,36	32,23	33,18	34,36	34,9
Formule déduite de l'analyse :		$C^{3,62}H^{7,148}AzO^{2,032}$	$C^{3,86}H^{7,25}AzO^{2}$	$C^{3,66}H^{7,20}AzO^{2,03}$	$C^{4,676}H^{8,40}AzO^{2,57}$	

1° Comme pour les matières albuminoïdes et la fibroïne, l'azote dégagé sous forme d'ammoniaque, d'une part, et les acides carbonique et oxalique, d'autre part, sont dans des rapports tels que la production simultanée de ces trois corps peut être considérée comme liée à l'hydratation de l'urée et de l'oxamide. Pour la gélatine et la chondrine l'accord est presque complet; avec l'ichthyocolle et l'osséine, il y a un excès de 0,3 à 0,25 d'azote trouvé, sur la quantité calculée d'après le poids de CO^2 et de $C^2H^2O^4$.

2° L'analyse élémentaire du mélange amidé montre que pour l'ichthyocolle, l'osséine et la gélatine la composition de ce mélange est la même, à peu de chose près; le rapport d'atomes entre l'azote et l'oxygène est très-voisin de 1 : 2, on ne doit donc s'attendre à y trouver que des termes des deux séries

$C^nH^{2n+1}AzO^2$ et $C^nH^{2n-1}AzO^2$; le rapport d'atomes du carbone et de l'hydrogène est presque de 1 : 2, l'azote se partage donc à peu près exactement entre les termes $C^nH^{2n+1}AzO^2$ et ceux $C^nH^{2n-1}AzO^2$.

Pour la chondrine, outre une proportion d'acide acétique trois fois plus grande, on voit : 1° qu'il y a entre l'azote et l'oxygène un rapport atomique égal à 1 : 2,57, ce qui indique la présence probable dans le mélange amidé de composés de la série $C^nH^{2n-1}AzO^4$; 2° que le rapport atomique entre le carbone et l'hydrogène est très-voisin de $n : 2n - 1$, ce qui implique une très-notable prépondérance des termes des deux séries $C^nH^{2n-1}AzO^2$ et $C^nH^{2n-1}AzO^4$.

Ces conclusions sont confirmées par l'analyse immédiate des mélanges amidés.

Pour l'ichthyocolle, l'osséine et la gélatine, on a trouvé comme constituants du mélange amidé :

1° Glycocolle 20 à 25 p. 100;
2° Alanine $C^3H^7AzO^2$;
3° Acide amido-butyrique $C^4H^9AzO^2$;
4° Traces d'acide glutamique;
5° Termes de la série $C^nH^{2n-1}AzO^2$ avec $n = 4, 5$ et 6, plus de 50 p. 100.

En tenant compte de l'ensemble des résultats trouvés et de la composition initiale de l'ichthyocolle, de l'osséine et de la gélatine, la réaction provoquée par la baryte peut se formuler approximativement, avec de légères variantes quantitatives, d'un corps à l'autre, par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{76}H^{124}Az^{24}O^{29}}_{\text{Gélatine.}} + 18H^2O$$
$$= \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{0,5(C^2H^4O^2)}_{\text{Acide acétique}} + \underbrace{4AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^{72}H^{144}Az^{20}O^{40}}_{\text{Mélange amidé.}}.$$

Le mélange amidé se décompose de la manière suivante :

$$C^{72}H^{144}Az^{20}O^{40} = \underbrace{6(C^2H^5AzO^2)}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{2(C^3H^7AzO^2)}_{\text{Alanine.}} + \underbrace{2(C^4H^9AzO^2)}_{\text{Acide amido-butyrique.}}$$
$$+ \underbrace{6(C^4H^7AzO^2) + 2(C^5H^9AzO^2) + 2(C^6H^{11}AzO^2)}_{\text{Termes de la série acrylique.}}.$$

Le mélange amidé de la chondrine ne contient presque pas de glycocolle: on y a trouvé des acides de la série $C^nH^{2n-1}AzO^4$, de l'alanine, de l'acide amido-butyrique et les termes de la série acrylique $C^4H^7AzO^2$ et $C^5H^9AzO^2$. La décomposition peut se formuler de la manière suivante :

$$\underbrace{C^{99}H^{156}Az^{14}O^{42}}_{\text{Chondrine.}} + 18H^2O$$

$$= \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} + CO^2 + \underbrace{1,5(C^2H^4O^2)}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{4AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^{93}H^{172}Az^{10}O^{51}}_{\text{Mélange amidé.}}.$$

Il est à remarquer que, dans ces composés, le nombre des molécules d'eau fixées pendant la réaction est inférieur au nombre des atomes d'azote du produit.

Sur la formation des acides anhydres de la série grasse et de la série aromatique, par l'action de l'acide phosphorique sur leurs hydrates; par MM. H. Gal et A. Étard.

Toutes les tentatives faites pour obtenir directement les anhydrides des acides organiques monobasiques ont échoué jusqu'à présent. Gerhardt, s'appuyant sur ce que l'acide phosphorique anhydre ne pouvait enlever de l'eau, aussi bien aux acides de la série grasse qu'à ceux de la série aromatique, en concluait que l'eau n'existait pas dans ces composés, proposait de doubler leur formule et tirait de ce fait un argument puissant en faveur de ses théories.

Avant les expériences de Gerhardt, qui permirent d'obtenir les anhydrides des acides organiques monobasiques, M. Deville avait pu réaliser la production de l'acide azotique anhydre par un procédé devenu classique et qui consistait à décomposer par le chlore sec l'azotate d'argent également bien desséché. Cette méthode présentait de grandes difficultés, et il a fallu toute l'habileté de ce savant expérimentateur pour produire le nouveau composé.

Dans ces derniers temps, M. Berthelot, modifiant d'une manière heureuse un procédé indiqué par M. Weber, et qui con-

sistait à traiter par l'acide phosphorique anhydre l'acide azotique monohydraté, a donné un moyen sûr et facile d'obtenir l'anhydride azotique, qui, grâce à lui, peut être préparé dans tous les cours sous les yeux des élèves.

Lorsqu'on met dans une cornue de l'acide phosphorique anhydre et qu'on laisse tomber sur ce corps de l'acide acétique cristallisable, chaque goutte de ce dernier composé se détruit en donnant naissance à une matière charbonneuse. Opère-t-on d'une manière inverse, aucune réaction vive ne se produit; on n'observe, en effet, par l'introduction de l'acide phosphorique anhydre dans l'acide acétique, qu'une élévation très-faible de température, à la condition toutefois que l'on ait soin de noyer immédiatement l'acide solide dans l'acide liquide; sans cette précaution, le liquide absorbé par capillarité noircit instantanément. Par la distillation du mélange, on peut obtenir de l'acide acétique anhydre, mais le rendement est toujours extrêmement faible, parce que l'acide acétique anhydre est lui-même décomposé par l'acide phosphorique.

Une des conditions indispensables au succès de l'opération est d'agir avec une très-grande rapidité, pour saisir en quelque sorte le corps entre deux réactions : celle qui le produit et celle qui tend à le détruire. Voici le mode d'opérer qui nous a paru le meilleur.

On introduit dans une cornue relativement grande 60 grammes d'acide acétique cristallisable, bouillant à 120°, puis on ajoute environ 30 grammes d'acide phosphorique anhydre, en le faisant tomber d'une façon continue et assez rapide dans la cornue, à laquelle on imprime un vif mouvement de rotation pour que le mélange soit immédiat; bientôt l'acide phosphorique, qui ne paraissait pas réagir, brunit légèrement; le mélange devient complet en s'échauffant un peu. A ce moment on distille rapidement, jusqu'à ce que la masse boursouflée ne laisse plus rien passer. La première distillation donne l'acide acétique anhydre mélangé d'une grande quantité d'acide monohydraté; on rectifie avec un appareil à boules et l'on obtient l'acide anhydre en recueillant le liquide qui passe entre 136 et 138°.

Les quantités indiquées plus haut n'ont pas fourni plus de

3 grammes d'acide pur. Ce rendement est bien loin du rendement théorique et la réaction que nous indiquons ici ne saurait constituer un procédé de préparation de l'acide acétique anhydre. Nous avons cru néanmoins devoir la faire connaître, à cause de l'intérêt théorique qu'elle peut présenter.

Cette réaction est du reste générale, et ne s'applique pas seulement aux acides gras; remplace-t-on, en effet, l'acide acétique par l'acide benzoïque, en opérant d'une manière semblable, on peut obtenir de l'acide benzoïque anhydre identique à celui de Gerhardt. Ces différents acides ont du reste été caractérisés non-seulement par leurs propriétés, mais encore par la détermination de leur composition.

Quantités de chaleur produite par un mélange d'huile et d'acide sulfurique; par M. E. J. Maumené.

Les expériences que j'ai déjà publiées (voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXII, p. 431) ont été confirmées par une nouvelle série, faite en redoublant de précautions pour éviter toute erreur.

L'acide sulfurique récemment bouilli (dans un matras à long col et sans perdre la moindre trace d'eau) ne dégage pas le même nombre de chimi-calories dans les actions qu'il peut produire que lorsqu'il est refroidi depuis longtemps.

50 grammes d'huile d'olive traités par 18gr,4 d'acide récemment bouilli (10 centimètres cubes) produisent 44° de chaleur. 50 grammes d'acide ancien n'en produisent que 34. Les mêmes proportions d'acide et d'eau dégagent très-sensiblement 3° de plus dans le premier cas que dans le second.

J'ai de plus constaté un fait nouveau et, je crois, des plus importants. L'huile d'olive récemment chauffée à 300° environ (au bain d'huile) ne se comporte pas non plus comme l'huile ancienne; elle n'est pourtant pas sensiblement altérée : sa couleur est la même, son odeur devient un peu acroléique, mais très-faiblement; sa densité ne varie aucunement. 50 grammes de cette huile traités par 18gr,4 d'acide récemment bouilli se

comportent comme s'ils n'avaient été chauffés ni l'un ni l'autre; ils ne produisent que 34°.

Ainsi des liquides très-divers éprouvent une altération moléculaire facile à mettre en évidence par des actions chimiques, sans que leur nature ait changé; la seule influence de la chaleur, une influence purement physique, bien évidente par le retour complet à l'état moléculaire antérieur, après quelques semaines, leur donne une sorte de trempe, *pendant* laquelle leurs actions chimiques produisent des nombres de chimicalories extraordinaires.

J'étudie cette influence dans d'autres liquides, dans les solides et même dans les gaz. Certains sels récemment chauffés ou fondus ne produisent pas les mêmes abaissements de température (positifs ou négatifs) que lorsqu'ils ont été longtemps conservés.

Sur le spectre du gallium; par M. Lecoq de Boisbaudran.

Je viens de mesurer de nouveau les longueurs d'ondes des raies du gallium, dans des conditions d'exactitude que le faible éclat du spectre obtenu ne m'avait pas permis de réaliser lors de ma première détermination. J'ai, du reste, retrouvé rigoureusement le même nombre pour la principale raie ; quant à la moins brillante, elle est un peu plus réfrangible que je ne l'avais estimé d'abord.

Avec le chlorure de gallium, relativement assez concentré, que j'ai récemment soumis à l'action de l'étincelle électrique, je n'ai pas observé d'autres raies que les deux suivantes; si l'on en trouve avec des solutions tout à fait concentrées, elles ne pourront donc être que faibles.

Position sur mon micromètre.	λ	
α 195,72	417,0	Étroite, *forte*. Notablement plus brillante dans une étincelle de longueur moyenne que dans une étincelle très-courte.

β 208,90	403,1	Etroite. Bien marquée, mais beaucoup moins forte que α 193,72. Notablement plus vive avec une étincelle moyenne qu'avec une étincelle très-courte.

La raie α 417,0 est caractéristique du gallium ; c'est une réaction fort sensible.

Note concernant l'action de l'ozone sur les substances animales; **par M. A. Boillot.**

A l'époque des plus fortes chaleurs de l'été dernier, j'ai pris un morceau de viande fraîche de bœuf, pesant 100 grammes, et je l'ai divisé en deux parties égales. L'une d'elles a été introduite dans un flacon bouchant à l'émeri et contenant de l'air ; l'autre a été renfermée dans un flacon semblable, rempli d'air ozoné, dans la proportion de 5 milligrammes par litre de gaz. La contenance de chaque flacon était de 200 centimètres cubes. Je les plaçai tous les deux dans une cave, à une température d'une quinzaine de degrés. J'avais donc, d'un côté, 50 grammes de viande fraîche, renfermée dans un espace de 150 centimètres cubes environ, rempli d'air ordinaire. De l'autre côté, 50 grammes de la même viande étaient aussi emprisonnés dans un même espace de 150 centimètres cubes, ayant une atmosphère composée de 75 centièmes de milligramme d'ozone et d'air ordinaire.

Au bout de cinq jours, la viande du premier flacon contenant de l'air, était en pleine putréfaction. Dans le second flacon, renfermant l'air ozoné, la viande ne manifestait pas la moindre trace d'altération ; elle était d'une couleur rosée aussi franche que le premier jour. Le dixième jour, l'aspect de cette viande étant resté le même, j'ouvris le flacon et je constatai qu'elle n'avait contracté aucune mauvaise odeur. Quoique j'eusse refermé le flacon promptement, le lendemain la putréfaction était manifeste.

J'ai fait, sur du lait, une expérience analogue à la précédente, mais en opérant avec de l'oxygène au lieu d'air atmo-

sphérique. Au bout de huit jours, le lait renfermé dans le flacon d'oxygène ozoné n'avait subi aucune altération ; dans l'autre flacon, contenant de l'oxygène ordinaire, le lait était complétement altéré.

Procédé pour obtenir le refroidissement artificiel de masses d'air considérables, par le contact avec un liquide refroidi; par MM. MIGNON et ROUART.

Le refroidissement artificiel de l'air est un problème assez intéressant pour que nous fassions connaître quelques expériences de laboratoire et d'une grande expérience industrielle qui s'y rapportent.

La mauvaise conductibilité de l'air, et la nécessité qui en résulte, de développer d'énormes surfaces refroidissantes pour agir rapidement sur lui, ont engagé beaucoup d'expérimentateurs à le mettre en contact, de façon ou d'autre, avec un liquide refroidi. Ayant à mettre en œuvre une application industrielle importante, c'est à ce moyen que nous avons cru devoir nous arrêter. Nous avons fait quelques expériences préalables dont les résultats pourront paraître intéressants, en faisant voir avec quelle rapidité l'échange de température se fait entre un gaz et un liquide.

L'appareil employé se compose d'un flacon à trois tubulures, au fond duquel se trouve une couche de $0^{m},05$ d'épaisseur, d'une solution concentrée de chlorure de calcium dans l'eau. Ce flacon peut plonger dans un mélange réfrigérant. La première tubulure sert à l'entrée de l'air, la troisième, à sa sortie; celle du milieu porte un thermomètre donnant la température du chlorure de calcium. A droite et à gauche de ce centre d'expériences sont placés des flacons contenant un dessèchant, de manière à se rendre compte de l'effet produit sur l'hydratation de l'air par son passage à travers le liquide refroidi, et également des thermomètres destinés à noter la température d'entrée et de sortie de l'air; enfin un aspirateur, produisant le mouvement.

L'expérience a été répétée un grand nombre de fois, pour

s'assurer de son exactitude; elle a été répétée notamment en faisant varier les vitesses de passage de l'air. Nous citerons simplement les résultats les plus concluants :

Nous avons fait passer, à travers l'appareil, 12 litres d'air en une minute. Le chlorure de calcium est à — 7°; l'air, à l'entrée, à + 8°; à la sortie, il est à — 4°. Il a donc perdu en une minute 12°.

Nous avons recommencé l'expérience, en réduisant de moitié la vitesse d'écoulement : l'abaissement de température est resté le même.

Enfin nous avons fait passer 3 litres d'air en trois minutes, c'est-à-dire que nous avons rendu la vitesse de l'écoulement douze fois plus petite que dans la première expérience, et l'abaissement de température n'a plus été que de 9°.

Ces faits, qui paraissent contradictoires, peuvent, croyons-nous, s'expliquer comme il suit : en doublant la vitesse d'écoulement, on ne divise pas par deux la durée du contact du liquide et du gaz. Cette durée nous semble résulter uniquement de la vitesse que prend le gaz en traversant la couche liquide, en vertu de différences de densité, et qui reste sensiblement constante. En diminuant très-notablement la vitesse d'écoulement, comme dans la troisième expérience, on arrive à des pertes considérables, par le rayonnement, qui faussent le résultat.

Si ces idées sont admises, on pourra calculer la durée du contact du liquide refroidi et du gaz s'élevant de 5 centimètres dans le sein de la masse, et l'on arrivera à des infiniment petits tels, qu'on devra considérer comme remarquable la rapidité de l'échange des températures.

Les faits relatifs au plus ou moins d'hydratation de l'air ne nous ont rien indiqué de bien saillant dans cette expérience; il ne devait pas en être de même dans l'expérience industrielle.

Voici maintenant le problème qui nous avait été posé : Il s'agissait de maintenir, pendant les chaleurs de l'été, à une température de 12° C. au-dessus de zéro, un bâtiment industriel appartenant à la Manufacture royale de bougies de Hollande, à Amsterdam; ce bâtiment avait 50^m,20 de long, 14^m,54 de large et 4^m,18 de haut, soit un volume de 3,051 mètres cubes. Dans ce bâtiment, on introduit journellement 15,000 kilogrammes d'huile chaude à 60°, et il s'y produit des cristal-

lisations d'acide stéarique. Il est difficile de se rendre compte, par le calcul, des éléments essentiellement variables qui sont apportés par les rentrées d'air et toute autre cause de réchauffement résultant d'un service industriel ; nous nous bornerons donc simplement à l'énoncé des faits suivants.

Nous avons employé, comme liquide refroidisseur, une solution concentrée de chlorure de calcium sur laquelle nous avons agi au moyen d'un appareil réfrigérant, à solution ammoniacale, produisant environ 60,000 calories négatives à l'heure. L'air a été mis en mouvement par un ventilateur déplaçant 20,000 mètres cubes d'air en une heure. L'appareil refroidisseur d'air aurait pu être simplement le flacon à trois tubulures dont nous avons parlé, suffisamment agrandi, mais des considérations pratiques nous ont amenés à le disposer autrement. Nous l'avons constitué avec un grand cylindre, isolé le mieux possible, muni d'un axe central sur lequel sont des plateaux susceptibles de recevoir un mouvement de rotation et passant dans l'intervalle de disques fixés aux parois du cylindre. Si l'on fait arriver du liquide sur le plateau supérieur de cet appareil, la force centrifuge le projette contre les parois du cylindre, et les disques des parois le ramènent sur le second plateau, où il subit une nouvelle dispersion ; de cette façon, on produit une cascade continue de liquide très-divisé.

L'échange de température se fait très-bien, et l'air, pris dans la pièce à refroidir par le ventilateur, refoulé à travers le cylindre refroidisseur, retourne dans sa première enceinte après avoir abaissé sa température d'environ 10°.

Ainsi les 20,000 mètres cubes ou les 26,000 kilogrammes d'air qui traversent l'appareil lui empruntent, en une heure,

$$26{,}000 \times 0{,}23 \times 10 \text{ calories ou } 59{,}800 \text{ calories.}$$

On a pu ainsi maintenir, pendant la première quinzaine de septembre (qui, comme on le sait, a été fort chaude), la température du vaste magasin dont nous avons parlé entre 12 et 13° C.

Il est à remarquer que la solution de chlorure de calcium subissait un affaiblissement de degrés, provenant de l'humidité

abandonnée par l'air qui la traversait, résultat qui peut avoir une grande importance dans certains cas.

Sur des dérivés nouveaux de l'anéthol; par M. LANDOLPH. — Nous avons rendu compte dans ce recueil, t. XXII, p. 259, des recherches de M. Landolph sur l'essence d'anis. Il a continué cette étude et il a obtenu d'autres dérivés de l'anéthol. L'essence d'anis vert de Russie, soumise à plusieurs rectifications successives, fournit les 9/10 d'un produit qui bout de 226 à 230° et qui est l'*anéthol pur*, $C^{20}H^{12}O^{2}$.

L'auteur a déjà obtenu l'*hydrure d'anéthol* ou *camphre anisique*, $C^{20}H^{16}O^{2}$, en faisant bouillir pendant une heure un mélange de 30 grammes d'essence rectifiée et de 300 grammes d'acide azotique à 13° B. C'est un composé liquide, plus léger que l'eau et qui a une odeur camphrée des plus prononcées.

L'auteur a traité ce corps par la potasse alcoolique pour essayer d'avoir un isomère du camphre de Bornéo et il a obtenu un produit plus léger que l'eau, bouillant à 198° et cristallisant facilement à zéro, en fines aiguilles rayonnantes. Sa composition centésimale est voisine de la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$.

En faisant réagir pendant cinq ou six heures un léger excès de perchlorure de phosphore sur l'anéthol, il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'on obtient un liquide très-limpide. C'est un dérivé chloré que l'on purifie par des rectifications successives et des lavages réitérés avec une solution étendue de soude. Sa composition répond à la formule $C^{20}H^{11}ClO^{2}$. C'est donc de l'*anéthol monochloré*.

Ce produit bout de 228° à 230°, brûle avec une flamme fuligineuse, à une odeur légèrement irritante, quoique assez agréable. Sa densité est de 1,191. Il se prend en une masse cristalline dans un mélange réfrigérant. Voici l'équation génératrice de ce dérivé :

$$C^{20}H^{12}O^{2} + PCl^{5} = C^{20}H^{11}ClO^{2} + PCl^{3} + HCl.$$

Il paraît cependant se former d'abord un dérivé d'addition de la formule $C^{20}H^{12}Cl^{2}O^{2}$, lequel, sous l'influence de la chaleur, se décomposerait en HCl et $C^{20}H^{11}Cl,O^{2}$.

L'anéthol monochloré se transforme facilement par la potasse caustique en deux produits de condensation. Le produit principal est un liquide limpide, insoluble dans la potasse, d'une consistance légèrement huileuse, d'une odeur éthérée très agréable, bouillant de 268 à 270°. Sa formule paraît être $C^{32}H^{10}O^{4}$.

Le deuxième produit soluble dans la potasse est un phénol très-difficile à purifier et dont l'analyse n'a pu être faite.

Sur le ferment de l'urée; par M. MUSCULUS. — Dans une précédente note (voir ce recueil, t. XIX, p. 213), M. Musculus a décrit un papier réactif qui permet de reconnaître l'urée en solution même très-étendue. On se rappelle que ce papier coloré avec du curcuma renferme une petite quantité de ferment de l'urine qui réagit sur l'urée et la transforme en carbonate d'ammoniaque.

Les urines les plus riches en ferment sont les urines épaisses, filantes et ammoniacales, rendues par des malades atteints de catarrhe de la vessie. On y ajoute de l'alcool fort qui coagule le mucus et l'on parvient ainsi à l'isoler facilement du liquide. C'est ce mucus qui constitue le véritable ferment. Pour le conserver, on le sèche à une douce température, on le pulvérise et on l'enferme dans des flacons bien bouchés.

Les filtres que l'on a employés pour recueillir le ferment, séchés et teints au curcuma, donnent un excellent papier réactif.

En examinant ce mucus desséché au microscope, on n'y voit aucune cellule comme celles qui se trouvent dans les dépôts de l'urine. Le mucus de la vessie agirait donc lui-même comme ferment. Si l'on dissout dans l'eau du mucus pulvérisé et si, après avoir filtré le liquide, on y introduit de l'urée, en élevant la température du mélange à 35 ou 40°, on constate, au bout d'une heure, la présence d'une notable quantité de carbonate d'ammoniaque. Après douze heures, la fermentation est complète. La matière en dissolution se comporte comme la mucine.

Lorsqu'on introduit un peu de ferment dans de l'eau conte-

nant $\frac{1}{1,000}$ d'acide chlorhydrique, et qu'après un contact de dix à quinze minutes, on neutralise avec de la soude, on obtient une liqueur dont l'action sur l'urée est absolument nulle. Cet effet n'est pas dû à la présence du chlorure de sodium. D'autres acides agissent de la même manière; le phénol n'a aucune action sur le ferment de l'urée. Une température de 80° détruit ce ferment.

On voit que le ferment de l'urée n'a aucune des propriétés qui caractérisent les ferments organisés et qu'il a, au contraire, beaucoup de ressemblance avec les ferments solubles, comme la diastase. Ainsi l'acide chlorhydrique au $\frac{1}{1,000}$ agit sur la diastase exactement comme sur le ferment de l'urée. Le suc pancréatique et la salive sont moins sensibles aux acides.

Sur la congélation du mercure par l'emploi du mélange de neige et d'acide chlorhydrique; par M. Witz. — Nous avons rendu compte du mélange frigorifique indiqué par MM. Is. Pierre et Puchot (voir ce recueil, t. XXIII, p. 107), pour obtenir une température de — 32° ou même — 35°.

L'auteur propose d'ajouter à 250 grammes de neige fine et aussi spongieuse que possible, 250 grammes d'acide chlorhydrique du commerce marquant 22° à l'aréomètre de Baumé et à la température de — 1°. On obtient ainsi, en agitant, en moins d'une minute, une solution presque complète et ayant une température de — 37°,5. Cette température se conserve longtemps, si l'on a le soin d'opérer dans une capsule entourée d'un second vase et de coton formant bain d'air.

En faisant un semblable mélange frigorifique avec de l'acide commercial refroidi préalablement à — 18°, l'auteur a obtenu ainsi très-promptement la congélation du mercure.

M. Regnault avait déjà employé des mélanges de neige et d'acide chlorhydrique pour congeler le mercure.

Sur le noir d'aniline électrolytique; par M. GOPPELSRŒDER. — Lorsqu'on fait passer un courant galvanique à travers une solution aqueuse de chlorhydrate, sulfate ou azotate d'aniline, il se forme au pôle positif, un dépôt vert qui passe par le violet, bleu violet, jusqu'au bleu indigo foncé. Si l'on change les pôles, il y a décoloration au pôle qui était précédemment pôle positif, et les mêmes colorations se reproduisent au pôle qui était le pôle négatif. 1 à 2 milligrammes de chlorhydrate d'aniline suffisent pour produire ces phénomènes.

L'électrode négative n'est jamais recouverte que d'un léger voile noir.

Le dépôt vert qu'on obtient en premier lieu au pôle positif, est un corps inaltérable, quand il est sec, par l'ozone; mais il devient vert bleu et puis bleu dans le gaz ammoniac; après l'évaporation de l'ammoniaque il est de nouveau vert. Le dépôt bleu indigo foncé est un mélange de différentes matières colorantes, parmi lesquelles le noir d'aniline. Les autres peuvent être séparés par les dissolvants ordinaires, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, les acides et les alcalis étendus.

Le dépôt au pôle positif, après sa purification, est un beau noir cristallin ayant l'éclat métallique, non sublimable, insoluble dans l'eau, dans les alcools, dans la benzine et ses homologues, inaltérable par les acides faibles, même à l'ébullition, mais verdissant par l'ébullition avec de l'acide acétique concentré, résistant à l'action des corps réducteurs et oxydants, inaltérable par l'ozone, l'oxygène, l'hydrogène, l'eau de chlore.

Le noir électrolytique chauffé sous pression avec l'alcool le colore en violet foncé; il se dissout dans l'acide sulfurique : chauffé au rouge dans un tube à combustion avec un mélange de chaux et de soude, il dégage des vapeurs blanches, qui ont l'odeur de l'aniline et qui brunissent le curcuma; si l'on chauffe plus fort, on obtient de l'ammoniaque.

De l'action du froid sur le lait et les produits qu'on en tire; par M. TISSERAND. — M. Tisserand a constaté : 1° que la montée de la crème est d'autant plus rapide que la température à laquelle a été exposé le lait se rapproche plus

de zéro; 2° que le volume de crème obtenu est plus grand quand le lait a été soumis à un plus fort refroidissement; 3° que le rendement en beurre est aussi plus considérable quand le lait a été exposé à une température plus basse; 4° enfin que le lait écrémé, le beurre, le fromage sont de meilleure qualité dans ce dernier cas. Il est probable que le refroidissement énergique arrête l'évolution des organismes vivants qui constituent les ferments et empêche de se produire les altérations dues à leur action. L'auteur affirme donc, contrairement à ce que l'on croit en France, qu'il ne faut pas tenir le lait destiné à être écrémé à la température de 12 à 13°.

On a déjà été amené dans le nord de l'Europe a refroidir le lait à 6 ou 8°, à l'aide de grands bassins remplis d'eau de source et même au moyen de glace; ce n'est pas un refroidissement suffisant encore, mais c'est un progrès.

Le traitement du lait à basse température est tout aussi facile en France qu'ailleurs; il n'y a qu'à utiliser dans ce but les eaux de sources et de puits les plus froides et même la glace si abondante dans certaines localités.

Des difficultés que présente la préparation de l'aniline pure; par M. Rosenstiehl. — L'auteur a constaté dans ces dernières années la présence de la pseudotoluidine dans toutes les anilines. Pour faire l'essai d'une aniline on ajoute à 10 centimètres cubes d'une solution aqueuse d'aniline (100 grammes d'eau et 3^{gr},2 d'aniline) 10 centimètres cubes de chlorure de soude obtenu par double décomposition avec le chlorure de chaux à 7° B. On agite ensuite avec 10 centimètres cubes d'éther et l'on rejette le liquide aqueux. La solution éthérée est lavée avec un peu d'eau puis secouée avec de l'eau acidulée. Avec l'aniline pure on n'observe aucune réaction caractéristique, mais si elle contient de la pseudotoluidine, elle prend immédiatement la coloration *violet rouge*.

L'aniline obtenue avec la benzine, l'acide anthranilique bien cristallisée a donné la réaction de la pseudotoluidine.

L'auteur a utilisé l'action de l'air pour se débarrasser de cette dernière substance. Pour cela on verse de l'aniline dans

un flacon rempli de papier buvard, de manière à mouiller tout ce papier et à offrir à l'air une grande surface d'action. Ce flacon est exposé au soleil pendant trois mois, fréquemment ouvert et agité. Au bout de ce temps on le place au bain d'huile après y avoir adapté un tube abducteur; on y fait le vide et l'on en retire l'aniline par distillation. Après cette opération, le papier, arrosé d'acide acétique, se colore vivement en rose intense (rosaniline). L'aniline ainsi traitée présente encore, mais très-faiblement, la réaction de la pseudotoluidine. L'action de l'air donne donc un résultat satisfaisant. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Des extraits pharmaceutiques; par M. GUICHARD. — M. Guichard pense que la dose d'extrait administrée devrait toujours être en rapport avec celle de la substance naturelle. Il est évident, d'après cela, que l'extrait d'opium devrait être prescrit à une dose moitié moindre que l'opium, mais pour cela il faudrait que la quantité d'extrait fourni par une substance fût constante, et c'est ce qui n'est pas. Cette quantité, on le sait, varie dans des proportions quelquefois considérables. Pour obtenir une quantité d'extrait fixe pour chaque substance, il n'y a qu'un moyen, c'est d'ajouter à l'extrait une certaine quantité de matière inerte pour obtenir le rendement voulu. De cette manière, dit-il, on saura toujours à combien de substance naturelle correspond 1 gramme d'extrait. Il est évident qu'on peut ajouter, pour remplir ce but, à l'extrait un grand nombre de substances inertes. En Belgique et en Suisse, où les extraits sont la base de la thérapeutique, on ajoute aux extraits hygrométriques une poudre inerte, sucre de lait, poudre de réglisse, etc. M. Guichard donne la préférence à la glycérine qui se mélange parfaitement aux extraits, qui n'est pas volatile et qui est un agent de conservation. Il suffirait donc d'ajouter à l'infusion une quantité de glycérine convenable pour obtenir le poids fixé par le Codex. M. Guichard

appelle ces extraits, *type-extraits*. On peut préparer aussi des extraits auxquels l'auteur donne le nom d'*extraits sirupeux*, lesquels sont commodes pour la préparation des potions, des sirops composés, des pommnades, etc.

On obtient les extraits sirupeux en dissolvant l'extrait mou ou sec dans la glycérine au bain-marie, mais la quantité de glycérine qu'il faut employer est trop forte; aussi M. Guichard préfère-t-il préparer directement l'extrait fluide en ajoutant au liquide à évaporer la quantité de glycérine nécessaire, c'est-à-dire une quantité égale au poids de l'extrait qu'on doit obtenir. Pour 1,000 grammes de quinquina gris donnant 180 grammes d'extrait, on ajoute à l'infusion faite par le procédé du Codex 180 grammes de glycérine et l'on évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'on ait un poids de 360 grammes.

Ces extraits à parties égales sont très-homogènes, se mélangent facilement avec l'eau. L'extrait d'opium seul est un peu grenu, mais il se mêle néanmoins très-bien à l'eau et aux sirops.

La *Pharmacopée anglaise* (édition de 1874) contient, sous le nom de *liquid Extract,* sept préparations. Elles n'ont rien d'analogue aux extraits sirupeux, si ce n'est la concentration.

Elles se préparent en évaporant la macération, digestion, ou infusion à une basse température. On l'additionne ensuite d'alcool pour la rendre d'une conservation plus facile.

L'extrait de quinquina jaune fluide se prépare en traitant le quinquina concassé par l'eau froide, évaporant à une température qui ne dépasse pas 78°, et ajoutant après refroidissement de l'alcool. 1,000 grammes de quinquina doivent donner environ 250 grammes de produit.

L'extrait d'opium est une simple solution d'extrait sec dans l'eau additionnée d'alcool. Elle est moins concentrée que le laudanum de Sydenham.

L'extrait de salsepareille se prépare de la même manière que l'extrait de quinquina, mais par digestion. 1,000 grammes de salsepareille donnent environ 500 grammes d'extrait fluide.

La *Pharmacopée des États-Unis* (édition 1875) contient, sous le nom de *fluid Extract,* un grand nombre de préparations (quarante-six) qui offrent plus d'intérêt. Ces extraits sont beau-

coup moins concentrés ; ils représentent un volume égal au poids de la substance employée. 1,000 grammes de substance donnent un litre d'extrait.

Plusieurs procédés sont employés : le plus simple consiste dans le traitement par un menstrue formé d'un seul liquide. On humecte la substance avec une certaine quantité de liquide ; on l'introduit dans le percaloteur (appareil à déplacement) ; on couvre la surface avec une feuille de papier ; on verse peu à peu le liquide jusqu'à ce qu'il commence à couler ; on ferme alors l'appareil, et on laisse macérer pendant quatre jours ; on laisse couler le liquide ; on verse peu à peu le menstrue jusqu'à ce qu'on ait obtenu un volume égal à une fois et demie le poids de la substance employée.

On recueille à part les 7 premiers douzièmes écoulés ; on évapore le reste à $\frac{1}{12}$ qu'on mélange avec la partie réservée.

Le grand avantage de ce procédé est de ne chauffer qu'une très-petite quantité de liquide et la moins concentrée.

Les extraits qui se préparent ainsi sont peu importants : citons les extraits de cubèbe, de garou, de valériane, qui se font avec l'alcool fort à 90°.

Le plus grand nombre se prépare au moyen d'un dissolvant formé de proportions variables de glycérine, eau et alcool.

Voici, comme exemple, la préparation de l'extrait de quinquina jaune : quinquina jaune pulvérisé, 1,000 grammes ; glycérine, 280 grammes ; alcool et eau, Q. S. (alcool à 90°, 400 ; glycérine, 200 ; eau, 300). On humecte le quinquina avec environ 200 grammes de ce mélange ; on suit le procédé général ci-dessus ; on achève la lixiviation avec de l'alcool dilué à 40° ; on reçoit les 800 premiers centimètres cubes ; on ajoute 80 grammes de glycérine au reste ; on évapore avec précaution à 200 centimètres cubes que l'on ajoute aux 800 centimètres cubes mis à part.

Un grand nombre d'extraits se préparent ainsi. Les principaux sont ceux de colombo, ratanhia, gentiane, rhubarbe, salsepareille simple et composée.

Pour l'extrait d'ipécacuanha, on traite sa racine par le mélange d'alcool et d'eau, et l'on ajoute la glycérine seulement au liquide

qu'on évapore tout ensemble à une température qui ne dépasse pas 48°.

L'extrait de seigle ergoté et celui de semences de ciguë se font comme l'extrait de quinquina, mais on ajoute à la fin de l'opération, pour 1,000 grammes de seigle ergoté, 30 grammes environ d'acide acétique, et pour 1,000 grammes de semences de ciguë, 25 grammes d'acide chlorhydrique.

Huile de foie de morue à la quinine; par M. STILES. — On sait que M. Attfield a démontré que les alcaloïdes naturels se combinent à l'acide oléique et peuvent ainsi former des oléates qui sont solubles dans l'huile. M. Stiles a pensé que l'on pourrait utiliser ce fait pour obtenir une huile de foie de morue contenant de la quinine. Un premier essai, dans lequel il chercha à combiner la quinine directement avec l'huile de foie de morue, ne lui donna que des résultats peu satisfaisants; il eut alors l'idée de combiner l'alcaloïde à l'acide oléique et de faire dissoudre ensuite l'oléate ainsi obtenu dans une quantité connue d'huile de foie de morue; ce procédé lui a réussi. La saveur du produit participe de celle de la quinine et de celle de l'huile de foie de morue; l'acide oléique passe inaperçu en raison de la faible quantité qui entre dans la préparation.

Voici quelle est la formule et la manière de préparer le produit:

Sulfate de quinine.	3 grammes.
Acide sulfurique.	4 —
Solution d'ammoniaque..	Q. S.
Eau distillée.	Q. S.
Acide oléique purifié.	30 grammes.
Huile de foie de morue.	900 —

On dissout le sulfate de quinine dans l'acide sulfurique dilué et dans 120 grammes d'eau; on ajoute un léger excès d'ammoniaque, et l'on agite bien; on verse ensuite le tout sur un filtre de calicot; on lave le précipité et on le lave en le pressant entre plusieurs doubles de papier buvard à la chaleur de l'étuve. On dissout alors la quinine, ainsi obtenue, dans de l'acide oléique à l'aide d'une douce chaleur, et l'on mélange

cette solution à chaud avec l'huile de foie de morue, de manière qu'une cuiller à bouche représente 0gr,05 de sulfate de quinine. (*Journ. d'Anvers.*)

Pommade contre les ulcérations varioleuses; par M. le Dr Noël GUÉNEAU DE MUSSY.

	gr.
Acide tannique	2,00
Oxyde de zinc	2,00
Calomel	0,25
Extrait thébaïque	0,10
Cérat	30,00

pour une pommade qu'on applique sur les pustules varioleuses ulcérées. Dans l'intervalle des onctions, on lave les parties malades avec de l'eau additionnée de quelques gouttes de teinture de benjoin.

Sirop d'iodure d'ammonium; par M. DRUHEN.

Iodure d'ammonium	30 grammes.
Sirop simple	500 —

Le traitement commence par une demi-cuillerée; on augmente au bout de quelques jours. La dose d'iodure ne doit pas dépasser 1gr, 50 par jour. T. G.

Recherche de la fuchsine dans le vin; par M. P. YVON (1).

La *fuchsine* ou *rouge d'aniline* est aujourd'hui employée sur une assez vaste échelle pour colorer les vins. Elle leur communique une teinte très-vive, non persistante, il est vrai, mais cependant d'une durée assez longue pour remplir le but que se propose le fraudeur. Ce vin est en effet spécialement réservé pour les coupages et par suite consommé dans un bref délai. Non-seulement l'addition de la *fuchsine* constitue en elle-même une fraude et permet une fraude plus grave encore, mais aussi elle fait naître un danger sérieux pour le consommateur parce que la plupart des *fuchsines* employées sont *arsenicales* et communiquent au vin, dans une certaine mesure, une partie de leurs propriétés toxiques. On voit de suite de

(1) Note présentée à la Société de pharmacie.

quelle utilité serait un procédé de recherche facile, et à la portée de tous, même du consommateur.

Parmi ceux qui ont été publiés jusqu'ici les plus connus sont : 1° celui de M. Falières, au moyen de l'*éther* et de l'*acide acétique*, procédé très-exact, mais nécessitant une petite opération chimique et quelque habitude des manipulations; 2° un autre procédé qui consiste à traiter le vin par le *sous-acétate de plomb* et l'*alcool amylique :* on agite et, par le repos, l'alcool, *amylique* se sépare tenant en dissolution la *fuchsine*. Ce mode de recherche est un peu moins sensible que le précédent et nécessite un dissolvant spécial, l'*alcool amylique*.

En présence de ces faits, j'ai utilisé tout simplement une propriété bien connue du noir animal, et la marche que je suis, bien que peu nouvelle, n'en est pas moins susceptible de rendre, je crois, quelques services : 25 à 30 centimètres cubes du vin suspect sont agités avec 1 à 2 grammes de noir animal; il n'est point nécessaire d'en employer une quantité suffisante pour décolorer entièrement; on jette sur un petit entonnoir dont la douille est garnie d'un tampon d'amiante; on laisse égoutter et on lave le noir avec un peu d'eau : cela fait, on le traite pa un peu d'*alcool* ou même d'eau-de-vie forte, et immédiatement cet alcool se colore en rouge plus ou moins foncé suivant la quantité de *fuchsine* contenue dans le vin. Ce fait tient à ce que l'alcool ne peut enlever au noir animal les matières colorantes naturelles du vin, tandis qu'il dissout avec facilité la fuchsine fixée en même temps. La sensibilité de ce procédé est très-grande; l'alcool se colore en rouge cerise très-vif lorsque le vin contient $0^{gr},02$ de fuschine par litre; avec $0^{gr},002$ la coloration est encore très-marquée.

Procédé d'extraction des sucs végétaux par l'éther; par M. LEGRIP (1).

Nous demandons à la Société la permission de lui présenter un résumé très-succinct de nos études sur l'extraction des sucs végétaux; voici en quoi il consiste :

(1) Note présentée à la Société de pharmacie.

Nous prenons un végétal quelconque ou un de ses organes, feuilles ou tiges, fleurs, fruits ou racines en état de pleine végétation; nous le divisons mécaniquement suivant sa structure et nous le soumettons dans un appareil spécial à l'action directe de l'éther, sans l'intervention d'aucun agent extérieur. Après un certain temps de contact, nous observons que l'éther s'est coloré en vert intense, tandis qu'au-dessous de lui s'est formée une couche aqueuse, dense et brunâtre. Pour nous, la couche éthérée représente toute la chlorophylle dissoute avec la matière grasse qui en est inséparable, tandis que la couche inférieure, aqueuse, dense et brunâtre représente tous les principes extractifs du végétal, moins la cellulose. Solubles ou non, ces principes sont expulsés dans les fluides végétaux sous la pression de l'éther et tels qu'ils circulaient dans les espaces divers du végétal d'où ils ont été chassés.

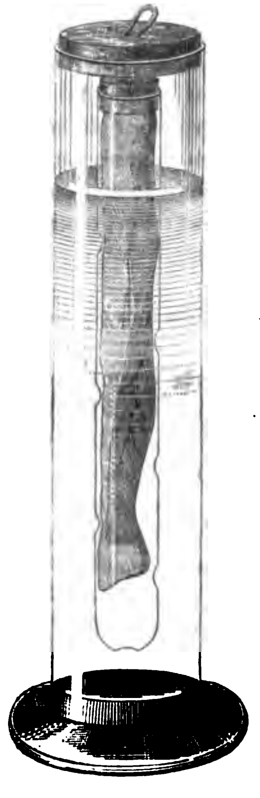
De ce phénomène aussi simple que saisissant, nous ne prétendons aucunement donner l'explication : sans nul doute, selon nous, il y a là un travail d'osmose auquel prend part la nature ou qu'elle favorise sans contredit; mais quand on est aux prises avec elle il est bien rare que tout soit dévoilé. Cependant ces faits sont d'une exécution facile, et nous serions très-heureux qu'un ou plusieurs de nos confrères en fissent une sérieuse vérification.

Après de longues et laborieuses études auxquelles nous avons consacré sur ce sujet une partie de notre existence, par suite des résultats que nous avons obtenus et qui se sont renouvelés sous nos yeux avec une incroyable persistance, nous sommes amené à reconnaître et nous espérons que dans un avenir prochain chacun reconnaîtra comme nous que ce procédé, appliqué aux différents organes des végétaux surpris en plein exercice de leurs fonctions végétatives, dépouille en réalité ces organes de tous leurs principes actifs déposés sans la moindre altération dans leur véhicule naturel et ne laisse, en fin de compte, qu'un véritable squelette dans lequel il ne reste plus que peu ou point des principes naguère renfermés en lui.

Les sucs propres sont éliminés comme les sucs aqueux, les sucs colorés conservent généralement leur couleur, et pendant l'émission d'un grand nombre de sucs odorants, nous avons

constaté qu'ils entraînaient et conservaient sous l'éther le parfum qui les caractérise.

La démonstration de ces faits est rendue évidente et facile au moyen d'un appareil fort simple dont voici la description : nous prenons un tube fermé d'un bout, du genre des tubes dits à essai; nous pratiquons dans toute son étendue des perforations espacées, et nous y faisons pénétrer une feuille enroulée d'un végétal quelconque en pleine végétation; nous



fermons l'ouverture de ce tube par un liége muni extérieurement d'un petit crochet en métal; dans une éprouvette à pied nous verçons de l'éther sulfurique rectifié, nous y adaptons un bouchon de liége portant un petit anneau de métal à sa surface

inférieure; nous introduisons le tube dans l'éprouvette et nous l'y maintenons suspendu a l'aide de son crochet que nous fixons à l'anneau du bouchon de l'éprouvette; nous fermons exactement l'appareil.

Nous abandonnons l'expérience à elle-même, et dans un temps plus ou moins rapproché selon la nature de la feuille que nous y soumettons, nous observons le phénomène suivant: l'éther se colore en vert avec une intensité progressive en raison directe de la durée du contact; la feuille se décolore et les fluides qu'elle renfermait s'échappent en gouttelettes brunâtres par les perforations du tube, pour se condenser au fond de l'éprouvette. Quand tout est fini la feuille pâle et décolorée nage au milieu de l'éther chargé de la chlorophylle, et tous les principes du végétal sont déposés ou dissous dans le liquide aqueux qui forme la couche inférieure dans l'éprouvette. Dans ce travail la fonction de l'éther nous semble être une action double et spéciale de dissolution d'une part et d'expulsion de l'autre.

A l'ensemble de ces faits nous donnons le nom de *diœthéralyse.*

Par cette méthode nous sommes certain d'obtenir sous un petit volume, dans un état de pureté jusqu'alors inconnu, des extraits végétaux d'un dosage facile et sûr, d'une identité constante et d'un emploi sérieux.

Nous sommes certain encore que dans les liquides expulsés par la diœthéralyse, les explorations de la science sont désormais dégagées des entraves que la chlorophylle et la matière grasse apportent par leur présence à l'analyse organique végétale, et enfin que la recherche des principes immédiats des végétaux sera d'autant plus facile que ces éléments ne subissent aucune altération pendant leur séparation.

Nous terminons là ce court exposé de nos études sur cette intéressante question; nous appelons de tous nos vœux sur elles le contrôle impartial et judicieux de nos collègues, et nous nous mettons entièrement à leur disposition pour compléter au gré de leurs désirs les renseignements sommaires que nous avons l'honneur de leur présenter.

Préparation du sirop et des tablettes de Tolu; par M. GOSSART, professeur de chimie à Arras.

On met dans un bain-marie d'alambic, bien étamé, 50 grammes de baume de Tolu, moitié de la dose du Codex, 1 kilogramme d'eau et 1,950 grammes de sucre blanc, puis on adapte le chapiteau et le réfrigérant. On introduit dans la tubulure du chapiteau une tige de bois et l'on obstrue l'ouverture avec un cylindre de caoutchouc; cette tige de bois, c'est l'agitateur. On chauffe à 100°, en agitant toujours; il distille de l'eau que l'on remet de temps en temps; après deux heures on remet l'eau distillée une dernière fois, on remue encore un peu et l'opération est terminée; après refroidissement on trouve une glace de baume de Tolu sec et cassant sur le sirop; on la brise le moins possible, on fait écouler le sirop laiteux, on y délaye de la pâte de papier bien égouttée et pressée, on filtre sur la laine en remettant les premières parties. On peut aussi filtrer au papier dans des entonnoirs couverts.

Si l'on prend 270 grammes de ce sirop encore chaud, si on le verse peu à peu dans un mortier contenant un mélange de 10 grammes de gomme adragante pulvérisée et 20 grammes de sucre, on forme un mucilage épais; on y ajoute 710 grammes de sucre pulvérisé, et l'on obtient des tablettes de Tolu au moins aussi chargées que par le procédé donné par le Codex.

Mais pour les obtenir meilleures encore, on prend en conservant les proportions données par le Codex : 50 grammes de baume de Tolu; 270 grammes de sirop simple. On opère comme pour le sirop pendant deux heures, et on laisse refroidir à 50° environ. A cette température le baume solide se sépare facilement du liquide; on forme avec 10 grammes de gomme adragante, préalablement mélangée de sucre, un mucilage, et l'on opère comme précédemment : ainsi préparées, ces tablettes constituent un bon médicament fort agréable.

Si, au lieu d'opérer au bain-marie, on opérait à feu nu à la température de l'ébullition, alors même que l'eau qui se dé-

gage ne serait pas retenue, on obtiendrait des tablettes encore supérieures tant pour l'odeur que pour le goût; mais comme dans ce cas il se forme une notable quantité de sucre interverti, les tablettes qui en résultent restent toujours un peu molles, grasses et translucides; voilà pourquoi j'ai préféré la méthode précédente.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 1er MARS 1876.

Présidence de M. Coulier.

La séance est ouverte à deux heures. Le procès-verbal est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend: deux numéros du journal *Salben-Tügel;* un numéro de *Archiv der Pharmacie;* deux numéros du *Zeitschrift des Allgemeinen œsterreichischen Apotheker-Vereines;* trois numérosde *Thepharmaceuticaljournal and transactions;* un numéro du Bulletin commercial; un numéro de l'Union pharmaceutique; un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; trois numéros du Bulletin de la Société de pharmacie de Bordeaux; trois numéros de la Gazette médicale de Bordeaux; un numéro du Moniteur thérapeutique; un numéro du Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine; un numéro de l'Art dentaire.

M. Limousin fait remarquer que dans la dernière séance, en présentant la note de M. le Dr Duhomme, ayant pour titre: *De l'urodensimètre,* d'une cause d'erreur peu connue dans son emploi, il avait montré par expérience qu'en prenant la densité d'un liquide, si l'on plonge l'aréomètre dans une éprouvette incomplétement remplie, on a un degré différent de celui que l'on obtient lorsqu'on a fait déverser le liquide par-dessus le bord de l'éprouvette.

M. St. Martin présente une note sur le fruit du Badamier (nom vulgaire du Terminallier) dont il offre un échantillon pour le musée de l'École de pharmacie.

M. Lebaigue dépose sur le bureau, de la part de M. Aristide Frébault: 1° une lettre dans laquelle il dit: que six mois avant

M. Roucher, il avait publié dans le *Répertoire de pharmacie* une note sur le dichroïsme que présente l'essence de menthe par l'action des acides; 2° une note sur l'action de l'iode sur l'acide carminique (principe colorant de la cochenille) et sur l'hématine (principe colorant du bois d'Inde) (1); 3° un nouveau réactif des acides et des alcalis. (Voir p. 263.) Ces notes sont renvoyées au comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie.*

A propos de la communication de M. Guichard sur les extraits, M. Hoffmann fait observer qu'on obtient avec les substances bien choisies, traitées avec soin et surtout avec les plantes fraîches, des quantités d'extraits presque toujours identiques. M. Limousin n'est pas de cet avis, il croit que les écarts sont souvent considérables. M. Blondeau dit que pour sa part, il n'a jamais trouvé de différences bien sensibles. M. Guichard répond qu'il n'a pas voulu insister sur les chiffres que donnent les diverses Pharmacopées, mais il peut citer, si on le désire, plusieurs cas où de grandes différences existent.

M. Yvon propose un nouveau moyen de reconnaître la présence de la fuchsine dans le vin. (Voir p. 284.)

M. Poggiale rend compte des travaux de l'Académie des sciences. M. Yvon présente, à ce sujet, quelques remarques relatives aux travaux de M. Musculus sur le ferment de l'urine, de M. Maumené sur les quantités de chaleur dégagées en traitant les huiles par l'acide sulfurique et enfin de M. Witz sur la congélation du mercure.

M. Planchon présente, de la part de M. Heckel, un échantillon de Cassia alata. Cette substance est employée comme antiherpétique; peut-être contient-elle de l'acide chrysophanique comme la poudre de Goa. M. Latour demande une petite quantité de cette substance afin de s'assurer si réellement elle renferme de cet acide.

Au mois de novembre dernier, la Société de pharmacie a remis sa séance solennelle annuelle au mois d'avril 1876. La Société, consultée, décide que *cette séance aura lieu le* 19 *avril* et qu'il n'y aura pas de séance ordinaire le 5 avril.

M. Lefranc lit un rapport sur les candidatures de MM. Fleury et Tanret au titre de membre correspondant national.

(1) Nous publierons cette note prochainement.

M. Yvon lit un rapport sur la candidature de M. Schlagdenhauffen au titre de membre correspondant national.

M. Boymond est nommé membre résidant à l'unanimité des suffrages.

MM. Constantin et Benoît sont nommés à l'unanimité membres correspondants nationaux, et M. Lamattina est nommé aussi à l'unanimité membre correspondant étranger.

La séance est levée à quatre heures.

REVUE MÉDICALE.

Sur un prétendu réactif nouveau de la bile dans l'urine; par M. A. Gubler.

Le *Journal de pharmacie et de chimie* ayant inséré dans l'un de ses derniers numéros (1) un article relatif à la propriété que posséderait le Violet de Paris de déceler dans les urines les plus faibles proportions du principe colorant de la bile, je ne puis plus différer de présenter sur ce sujet les résultats contradictoires de mes expériences personnelles.

Le *Violet d'Aniline*, ou plutôt de *Méthylaniline*, a reçu dans ces derniers temps des applications industrielles variées. On en fait, par exemple, une sorte d'encre sympathique sous forme de crayons permettant de transformer, au moyen de l'humectation, une écriture sèche en écriture à l'encre dont on peut même prendre la copie en appliquant dessus une feuille de papier humide.

D'un autre côté, un habile histologiste, M. Cornil, a reconnu au Violet d'Aniline le pouvoir de teindre spécialement et, conséquemment, de démontrer dans les préparations anatomopathologiques la présence de la matière amyloïde. A son tour, M. Constantin Paul a cru trouver dans cette matière tinctoriale un réactif de la bile supérieur à l'acide nitrique luimême. Mais, je ne crains pas de le dire, notre laborieux et très-distingué collègue des hôpitaux s'est mépris sur la signification de certains phénomènes dont il a été témoin.

(1) T. XXII, p. 40.

Ayant observé qu'une urine manifestement bilieuse pour tout le monde, et de par tous les réactifs, avait fait virer au rouge le Violet de Paris, M. C. Paul crut pouvoir en conclure que toutes les fois que ce changement de coloration était obtenu cela signifiait que l'urine en expérience renfermait une proportion plus ou moins notable de matière colorante de la bile. Et comme, dans un grand nombre de cas de ce genre, les réactifs ordinaires de la biliverdine demeuraient muets, il n'hésita pas à déclarer que le nouveau moyen d'épreuve l'emportait sur tous les autres par une exquise sensibilité.

J'ai voulu répéter ces expériences dès qu'elles furent annoncées, et je me suis bientôt assuré que les faits ayant été incomplétement observés, les conséquences déduites de ces faits se trouvaient entachées d'erreur. C'est ce que j'ai eu l'occasion de déclarer déjà devant la Société de thérapeutique.

Le point de départ est parfaitement exact et je l'ai vérifié maintes fois. Effectivement, la solution violette de Méthylaniline, ajoutée à une urine bilieuse, ne tarde pas à devenir d'un rouge vineux un peu trouble et sale; seulement, loin de caractériser la biliphéine, cette réaction banale s'observe avec des urines de toutes provenances, n'offrant d'ailleurs ni la couleur spéciale avec reflet verdâtre du ménisque, ni le pouvoir tinctorial, ni aucun des traits caractéristiques des véritables urines bilieuses. Et je puis dire d'une manière générale qu'à un degré quelconque le changement de couleur dont il s'agit peut être observé dans toutes les catégories d'urines soumises à l'examen clinique.

Toutefois, la décoloration du Violet de Paris ne se produit pas indifféremment au contact de toute espèce d'urine; elle est manifestement en rapport avec la richesse de cette sécrétion en matériaux solides et en principes pigmentaires. Les urines denses, très-jaunes, ou d'un rouge d'ambre telles que celles des phlegmasies aiguës franches, agissent plus fortement que les autres; et c'est tout à fait exceptionnellement que j'ai vu des urines d'apparence normale ou même d'une pâleur excessive caractéristique de l'anémie, donner lieu à une coloration rougeâtre bien prononcée de la liqueur violette.

En tout cas, il suffit, comme le disent MM. Longuet et De-

melle, de concentrer les urines pâles, à l'aide d'une évaporation doucement ménagée, pour les rendre capables de modifier comme les autres le Violet de Méthylaniline. Or, il est évident que de pareilles urines ne sauraient être suspectes d'ictéricie; il est également vraisemblable que l'immense majorité des urines plus fortement colorées ne renferme aucune trace de pigment biliaire en nature.

D'ailleurs, les conditions pathologiques où la bile résorbée peut apparaître dans la sécrétion urinaire, font absolument défaut dans tous ces cas. Ainsi l'observation des malades aussi bien que l'étude chimique nous détournent de la supposition que l'action des urines sur le Violet de Paris appartiendrait exclusivement à la matière colorante de la bile.

Ajoutons que les expériences directes de M. Yvon tendent à prouver que le Violet d'Aniline résiste à l'action des pigments aussi bien que des acides biliaires extraits soit de la sécrétion hépatique elle-même, soit des urines franchement ictériques.

Ainsi la démonstration est complète : non-seulement le changement de couleur du Violet de Méthylaniline se produit sous l'influence de toute espèce d'urine, bilieuse ou non, mais encore, s'il fallait en croire le pharmacien distingué dont nous rappelions tout à l'heure les expériences, les principes de la bile demeureraient complétement étrangers à la métamorphose.

L'explication du phénomène reste donc tout entière à trouver.

Deux observateurs instruits et sagaces, MM. Longuet et Demelle, convaincus comme moi que le Violet de Paris n'est pas un réactif de la bile, pensent que le changement de coloration qu'il éprouve, au sein de certaines urines fortement teintées, n'a pas sa cause dans une altération moléculaire, mais qu'il résulte tout simplement de la *superposition* de la couleur jaune rougeâtre des urines foncées à la couleur violette de la matière tinctoriale.

A première vue cette opinion semble peu acceptable, attendu qu'un mélange de violet et de jaune ne saurait donner du rouge. Cependant le fait est réel, et les choses se passent comme l'indiquent MM. Demelle et Longuet; je m'en suis assuré en

instituant une expérience aussi simple que démonstrative. Il suffit de plonger dans un tube de verre contenant de l'urine hémaphéique, par exemple, un tube beaucoup plus petit rempli d'une solution de Violet d'Aniline et de regarder par transparence le système des deux tubes emboîtés; on constate alors qu'il n'existe plus ni jaune ni violet, mais uniquement une coloration rouge de même nuance que celle qui résulte du mélange des deux liqueurs colorées.

Dans ce cas, où les liquides sont simplement superposés, on doit admettre que le jaune de l'urine et le bleu du Violet de Paris *s'éteignent* mutuellement ne laissant émerger que les rayons rouges. C'est du reste un phénomène tout à fait comparable à ce qui s'observe pour la lumière jaune de la flamme des lanternes des voitures de place qui, vue au travers des vitraux bleus, paraît d'un rouge bien prononcé.

Néanmoins le fait n'est pas aussi simple que cette observation nous le montre, et nous allons voir qu'à l'effet purement physique dont il s'agit vient s'ajouter une action chimique très-remarquable et jusqu'à présent méconnue.

Voici ce que j'ai constamment observé en faisant réagir le Violet d'Aniline sur des urines très-chargées de principes immédiats et fortement colorées soit par la bile, soit par leur matière colorante normale en excès, ou bien par l'uro-hématine des phlegmasies fébriles.

Si l'on fait couler quelques gouttes d'une solution concentrée de Violet de Paris le long de la paroi d'un tube à expériences dont le fond est rempli d'urine fortement colorée, on voit au contact de celle-ci le violet devenir instantanément bleuâtre et rester tel pendant quelques instants au milieu du liquide où il forme une traînée. Après agitation du mélange, qui devient d'abord trouble, la teinte est sale, d'un rouge violacé ou lie de vin. Mais bientôt le liquide mixte s'éclaircit, reprend sa transparence en même temps que la teinte rouge se prononce. Avec des urines très-chargées de matière colorante, telles que celles de l'ictère ou de la cirrhose chronique type, on obtient une coloration d'un rouge pourpre ou plus exactement d'un rouge cerise intense.

Ne faut-il voir dans ce changement de couleur qu'un effet

purement physique d'absorption de certains rayons lumineux comme dans l'expérience des tubes emboîtés relatée plus haut? Non, sans doute, et voici la preuve d'une modification chimique survenue dans la substance tinctoriale au contact du produit de sécrétion.

Établissons d'abord que le Violet de Méthylaniline du commerce est absolument insoluble dans l'éther et qu'en outre, il est excessivement altérable vis-à-vis de l'acide nitrique nitreux. Comme le tournesol et les matières bleues végétales les plus impressionnables, les plus petites doses de cet acide le font virer au bleu, puis au vert et enfin au jaune. Eh bien! le Violet de Paris modifié par l'urine est devenu, au moins partiellement, soluble dans l'éther sulfurique qui, après avoir été agité avec le liquide mixte, se rassemble à la surface en une couche plus ou moins épaisse d'un beau violet virant parfois à l'indigo.

Pour dégager cette solution des bulles d'air qui la gonflent et la troublent, il est nécessaire d'y ajouter quelques gouttes d'alcool. Dès que ce dernier atteint la couche spumeuse formée par la solution éthérée, les bulles se dissipent rapidement, la solution s'éclaircit et laisse voir sa belle teinte violette. Là ne se borne pas l'influence de l'alcool qui me paraît accroître encore l'intensité de la coloration, probablement au moyen d'un changement de composition élémentaire ou de structure moléculaire dans la matière colorante.

Cette solubilité dans l'éther et cette double action de l'alcool rapprochent singulièrement le Violet de Paris modifié, de la matière colorante bleue des urines qu'on voit apparaître dans le choléra et les fièvres graves et que j'ai décrite sous le nom d'*Indigose urinaire* parce qu'elle ressemble à l'indigo dont elle diffère cependant par plusieurs de ses caractères essentiels, spécialement par sa résistance à l'acide nitrique nitreux. Tandis qu'une proportion minime d'acide azotique détruit tout d'un coup la couleur bleue dissoute connue sous le nom de sulfate d'indigo, l'indigose urinaire prend naissance en présence et par l'action de doses énormes d'acide nitrique impur, le plus destructeur de tous.

Chose remarquable, le Violet d'Aniline qui a déjà acquis la

solubilité dans l'éther, à la suite de son mélange avec l'urine, se montre alors aussi réfractaire à l'action oxydante de l'acide azotique que le pigment urinaire des affections malignes, considéré à tort comme de l'indigo bleu par tous les savants. La solution éthérée de Violet d'Aniline enlevée au moyen de la pipette et traitée par de grandes quantités d'acide nitrique du commerce résiste longtemps et ne se décolore qu'à la longue, tandis que la destruction de cette même matière en solution aqueuse est pour ainsi dire instantanée.

Au reste, le même passage du bleu au vert et au jaune s'observe quand on verse quelques gouttes seulement d'acide nitrique dans l'urine rougie par la portion du Violet de Paris qui, après le dédoublement opéré par les principes de l'urine hémaphéique ou biliphéique, demeure insoluble dans l'éther et communique au liquide aqueux sous-jacent la teinte cerise plus ou moins intense que nous avons signalée précédemment.

Dans cette série de colorations déterminées par l'acide nitrique, et qui se succèdent comme toujours dans l'ordre des rayons du prisme, le vert est la couleur dominante en ce sens qu'elle est de beaucoup la plus stable. Je vois même dans cette circonstance une cause d'illusion possible pour celui qui s'aviserait après coup de chercher la réaction ordinaire de la bile lorsqu'il aurait déjà essayé sur le même échantillon d'urine l'épreuve du Violet de Paris.

Résumons en quelques mots cette étude sur les réactions réciproques des urines et du Violet de Méthylaniline :

1° Toute urine fortement colorée et riche en principes immédiats est capable de produire dans le Violet de Paris une altération qui se traduit aussitôt par un changement de coloration.

La couleur rouge cerise du mélange, phénomène banal, n'est donc pas de nature à pouvoir faire reconnaître la présence du pigment biliaire.

2° Le changement de coloration du Violet de Paris au contact de l'urine n'est pas simplement le résultat de l'absorption des rayons bleu et jaune, ou plutôt, tout ne se réduit pas à ce phénomène purement physique.

3° En même temps que la matière tinctoriale subit, du moins

partiellement, une métamorphose chimique, en rapport avec une modification de composition ou de structure moléculaire, elle se partage en une matière soluble dans l'éther et une matière qui reste insoluble comme le Violet d'Aniline lui-même avant toute transformation.

4° Outre la solubilité dans l'éther cette modification du Violet de Méthylaniline présente avec l'*Indigose urinaire* un autre trait de ressemblance, à savoir : la résistance aux effets destructeurs de l'acide nitrique nitreux.

Elle se distingue en même temps par là du Violet de Paris typique ainsi que de l'indigo proprement dit et, généralement, des couleurs bleues végétales.

5° Une telle similitude entre la forme nouvelle communiquée par l'urine au Violet de Paris et le pigment bleu indigo que l'acide nitrique fait apparaître dans les urines de certaines maladies de mauvais caractère, justifie le rapprochement que j'ai établi depuis longtemps entre l'indigose urinaire et la série des matières colorantes dérivées des produits de la distillation de la houille.

6° Il est permis d'espérer que la connaissance des procédés d'extraction de ces matières colorantes artificielles et des réactions qui leur donnent naissance, nous conduira à mieux comprendre l'origine et le mécanisme de production de l'indigose urinaire.

TOXICOLOGIE.

Etude toxicologique sur le cuivre et ses composés ;
par M. L. M. V. GALIPPE (extrait).

L'opinion généralement répandue jusqu'à ce jour que le cuivre et les combinaisons qu'il peut former sont vénéneuses dans les conditions ordinaires de la vie et peuvent déterminer des empoisonnements mortels, paraît ne pas être exacte d'après les expériences instituées par M. le Dr Galippe, tout au moins chez les espèces animales qui vomissent. Bien que les expériences faites par M. Galippe n'aient porté que sur des

animaux et que leurs résultats n'aient pas encore reçu leur sanction de faits observés chez l'homme, le travail présenté par l'auteur à la Faculté de médecine comme thèse de doctorat n'en est pas moins très-intéressant, et nous pensons qu'il y aura intérêt pour les lecteurs du journal d'en connaître le résumé.

Depuis assez longtemps déjà l'on a constaté la présence de cuivre dans les végétaux et l'on sait aussi que les céréales en contiennent. La proportion de cuivre qu'elles renferment a même notablement augmenté depuis que les cultivateurs *chaulent* le blé destiné aux semailles, en l'arrosant d'une solution de sulfate de cuivre, et l'on sait qu'on emploie des quantités énormes de ce sel pour cet usage. D'autre part on a constaté chez les animaux la présence du cuivre existant normalement dans le corps, circonstance qui ne peut permettre d'affirmer qu'il y a empoisonnement par cela seul que l'analyse découvre quelques milligrammes de cuivre.

Les expériences instituées par M. Galippe lui ont permis de constater que le cuivre et ses combinaisons déterminent fréquemment le vomissement, mais qu'ils ne peuvent produire un empoisonnement mortel. Le plus grand nombre de ces expériences ont été faites sur des chiens, auxquels on a fait absorber les composés du cuivre tantôt à doses faibles et continuées pendant longtemps, tantôt à forte dose, que l'animal ingérait tout d'un coup. La substance cuivrique a été le plus souvent mélangée aux aliments et introduite ainsi par les voies normales; d'autres fois elle a été administrée en lavement : dans l'une et l'autre circonstance, le vomissement a été le résultat de l'introduction de l'agent cuivreux.

Pour retrouver le cuivre dans les organes, M. Galippe, avec le concours de M. Lextreit, a eu recours au procédé suivant de recherche et de dosage. La matière organique a été carbonisée et ensuite incinérée complétement. Les cendres ont été traitées puis par l'acide azotique étendu, et dans la liqueur acide on a fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre, après avoir été lavé à l'eau sulfhydrique, attaqué par l'acide azotique, a donné une liqueur que l'on a évaporée jusqu'à siccité : on a versé sur l'azotate de cuivre de l'acide sulfurique pur et en excès, que l'on a chauffé modérément;

quand les vapeurs rutilantes n'ont plus été manifestes, on a élevé progressivement la température ; d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique se sont dégagées. Lorsque ces vapeurs eurent disparu complétement, on a porté la matière au rouge pendant quelques instants. Après refroidissement, elle a été reprise par de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique. La solution a été versée dans une capsule de platine et soumise au courant d'un élément de Bunsen. La capsule représentait l'électrode négative, tandis que l'électrode positive était représentée par un fil de platine plongeant dans la liqueur. Au bout de trente-six heures, tout le cuivre s'était déposé sur la capsule.

L'acétate neutre de cuivre a été donné pendant cent vingt-quatre jours à un chien, dont le poids était de 8 kilogrammes, auquel on administrait une dose moyenne de 0gr,50 par jour, mélangés à sa pâtée. Le sel cuivrique a déterminé à certains moments des vomissements et de la diarrhée, mais pendant tout le temps de l'expérience, l'animal a conservé un vif appétit. Lorsque ce chien fut sacrifié, son foie, qui pesait 260 grammes, a été soumis à l'analyse et a fourni 0gr,31 de cuivre correspondant à 1gr,121 de sulfate de cuivre. La quantité d'acétate ingérée avait été de 72 grammes.

Un autre chien, qui absorba en une seule fois 5 grammes d'acétate neutre, n'eut pas de vomissements, et n'a pas été empoisonné. Des expériences analogues ayant été répétées, le résultat a été identique.

L'acétate basique de cuivre, *vert-de-gris* ingéré, a donné des résultats semblables, et un chien qui absorba 15 grammes de ce sel en moins de vingt-deux jours ne fut pas empoisonné.

On sait d'ailleurs que la fabrication de verdet, qui se fait sur une assez grande échelle à Montpellier, n'a pas d'influence fâcheuse sur la santé des ouvriers, ainsi qu'en témoignent les observations de MM. Pécholier et de Saint-Pierre et la déclaration d'un des plus grands producteurs de verdet du Midi : « Depuis que je suis né, je vis dans cette partie, comme mon « père y a vécu, et dans ma maison il n'y a pas d'exemple que « la fabrication du verdet ait occasionné chez les ouvriers le « moindre malaise. J'ai employé des femmes de tout âge et de

« toutes constitutions, jamais je n'en ai vu une malade. Le « matin elles déjeunent à l'atelier, et en travaillant elles cou- « pent leur pain, et le portent à la bouche sans jamais se « laver préalablement les mains; elles font leur cuisine dans « les mêmes conditions; ni elles ni ceux qui en mangent n'en « sont incommodés. Il est vrai que le raclage des plaques se « fait à la sortie de la cave et que le verdet alors est toujours « humide; mais, lorsqu'elles mettent le cuivre à couver (c'est « l'expression qu'elles emploient), c'est-à-dire qu'elles l'expo- « sent au soleil, le verdet très-sec s'élève en poussière fine et « provoque une légère irritation à la gorge, comme le ferait « toute autre substance en poudre très-fine. »

Cet honorable industriel a ajouté *spontanément* que, pendant le choléra de 1855, non-seulement chez lui, mais aussi dans les autres fabriques de Narbonne, aucune des ouvrières n'avait été atteinte par la maladie.

Dans les fabriques de verdet, on nourrit la volaille avec des pepins de marc épuisé. Ceux-ci contiennent du cuivre, ainsi que l'ont constaté MM. Pécholier et de Saint-Pierre, et cependant les animaux soumis à ce régime sont remarquables par leur embonpoint et par les qualités de leur chair; on a retrouvé du cuivre dans le foie d'un lapin qui avait été nourri avec ces pepins de marc.

L'urine des ouvrières qui fabriquent le verdet contient du cuivre (Pécholier et de Saint-Pierre).

Le *sulfate de cuivre*, qui de tous les sels de cuivre est le plus communément employé dans les tentatives criminelles, ne paraît cependant pas, d'après les expériences de M. Galippe, plus susceptible que les autres composés de cuivre de produire un empoisonnement mortel. En effet on a pu faire absorber, sans déterminer la mort de l'animal, 43 grammes en cent vingt-deux jours, 65 grammes en cent cinquante et un jours, 47 grammes en cent sept jours et 98 grammes en cent cinquante jours. Le foie de ce dernier animal, du poids de 310 grammes, contenait 223 grammes de cuivre métallique qui correspondent à $0^{gr},87$ de sulfate de cuivre. Cette chienne avait mis bas au cours de l'expérience, et l'on a retrouvé dans le foie de ses petits de petites quantités de cuivre, aussi bien

que dans le lait; l'élimination se fait donc par les glandes mammaires, mais ce n'est que très-faiblement. 5 grammes de sulfate de cuivre administrés par jour ont déterminé toujours des vomissements, mais pas d'empoisonnement mortel.

Les autres sels de cuivre, sulfate ammoniacal, lactate, citrate, tartrate, malate, oléate, oxalate, le bioxyde de cuivre et le protochlorure de cuivre ont donné des résultats semblables.

Le cuivre introduit dans l'économie à faible dose prolongée ou à dose forte, avec les aliments, ou donné sous forme de lavement, n'a jamais déterminé d'empoisonnement mortel dans toutes les expérienees de M. Galippe, et n'a jamais agi que comme vomitif; d'où la conclusion que nous indiquions au commencement de cette note : *le cuivre ne peut pas produire d'empoisonnement mortel;* assertion qui peut avoir une importance extrême au point de vue de la médecine légale.

M. Galippe ayant ingéré des aliments mélangés de cuivre en assez forte proportion a constaté que la saveur est tellement repoussante, qu'aucune personne douée de sa raison ne s'exposera à ingérer des aliments contenant une notable quantité de cuivre, quantité qui d'ailleurs ne serait pas apte à produire chez elle un empoisonnement mortel. L'empoisonnement lent par les sels cuivriques ne paraît pas possible à M. Galippe, et l'empoisonnement aigu, sauf peut-être dans le cas de suicide, ne peut se réaliser en raison de la saveur horrible des composés de cuivre et aussi de leurs propriétés émétiques énergiques.

Comme on peut en juger par l'extrait que nous venons de faire de la thèse de M. Galippe, les résultats obtenus par l'auteur sont du plus haut intérêt; mais tout en félicitant sincèrement M. Galippe d'avoir entrepris un travail de cette importance, nons exprimerons le regret qu'il n'ait pas accumulé un plus grand nombre de preuves à l'appui de son assertion et nous espérons que dans un avenir prochain, il mettra entre nos mains d'autres documents qui confirmeront ses premières observations et élucideront complétement un point important de la toxicologie.

J. L. S.

BIBLIOGRAPHIE.

Principes de la classification des substances organiques; par M. A. E. Bourgoin, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Paris, pharmacien de l'hôpital des Enfants-Malades. Brochure grand in-8 de 96 pages. Paris, librairie J. B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille.

A la suite d'un brillant concours, M. Bourgoin vient d'être nommé agrégé de la Faculté de médecine de Paris; sa thèse de concours, dont nous venons de reproduire le titre, mérite à tous égards l'attention de ceux qui s'occupent des progrès de la chimie organique; elle est l'expression exacte de l'état de la science sur ce point aussi délicat que variable. Dans la partie historique, l'auteur passe en revue les différentes classifications qui ont précédé celle de Gerhardt, les théories de cet éminent chimiste et l'atomicité considérée comme principe de classification. M. Bourgoin divise les innombrables substances organiques d'après leurs fonctions chimiques et suivant la classification de M. Berthelot; il forme des groupes séparés des carbures d'hydrogène, des alcools, des aldéhydes, des acides organiques, des éthers, des alcalis organiques, des amides, des radicaux métalliques; il examine les principaux types de chacun de ces groupes et termine son travail par des considérations générales des plus intéressantes. C. M.

CHRONIQUE SCIENTIFIQUE.

Crémation. — M. Troost a présenté, au nom d'une commission, au Conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine, un rapport sur la crémation, en réponse à une lettre de M. le préfet de la Seine.

La commission a successivement examiné les questions suivantes :

1° Il n'est pas douteux qu'en ayant recours à des foyers à gaz, analogues à ceux qu'on emploie dans la métallurgie, on aurait une incinération rapide, sans odeur fétide, sans fumée et sans aucun mélange de matières étrangères.

2° La crémation présenterait, au point de vue de l'hygiène, des avantages sur le mode d'inhumation dans la fosse commune, où un espace insuffisant est réservé à chaque corps.

3° L'inhumation présente pour la société, au point de vue de la recherche et de la constatation des poisons, des garanties que l'on ne trouve pas dans la crémation. En effet, toutes les substances toxiques d'origine organique, l'acide arsénieux, le phosphore et le sublimé corrosif, disparaîtraient par la crémation ; elle assurerait donc l'impunité du crime et, par suite, en encouragerait le renouvellement.

4° Les objections que l'on pourrait faire à la crémation seraient levées, si la loi exigeait qu'avant toute crémation il fût procédé à l'autopsie du cadavre et à l'expertise chimique. Mais des expertises sérieuses seraient extrêmement longues, pénibles et véritablement impraticables.

Agrégation des Facultés des sciences. — Sont arrêtés les sujets d'argumentation et de leçons sur lesquels auront à argumenter les candidats au concours d'agrégation des Facultés des sciences qui s'ouvrira à Paris le 16 octobre 1876.

Section des sciences physiques. — *Physique.* — 1. Principaux phénomènes de la diffraction de la lumière, et leur théorie.

2. Caractères et propriétés des rayons de lumière possédant la polarisation soit rectiligne, soit circulaire, soit elliptique; moyens divers de produire ces trois états de la lumière.

3. Principales méthodes propres à déterminer la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur.

4. Expériences relatives à la chaleur solaire, aux quantités de chaleur fournies à la terre par le soleil, et à la température probable de la surface de cet astre.

5. Phénomènes principaux de l'induction électrostatique; conditions d'établissement des paratonnerres.

6. Lois de la propagation des courants électriques dans les conducteurs, phénomènes présentés par les fils aériens et par les câbles sous-marins employés dans la télégraphie électrique; vitesse de l'électricité.

Chimie. — *Questions d'argumentation.* — 1. Atomicité et lois des proportions multiples.

2. Affinités chimiques.

3. Volumes atomiques des corps sous les trois états.

4. Des forces électromotrices au point de vue chimique.

5. Chaleurs spécifiques des gaz, des liquides et des solides.

6. Détermination de l'équivalent d'un corps simple.

7. Par quelles épreuves on établit la simplicité d'un corps.

8. Théorie des acides minéraux et organiques.

Les sujets d'argumentation et de leçons sont également arrêtés pour la section des sciences mathématiques et pour la section des sciences naturelles.

La quatorzième réunion des délégués des sociétés savantes des départements aura lieu à la Sorbonne le mercredi 19, le jeudi 20 et le vendredi 21 avril 1876.

Les personnes qui auront à faire des lectures ou des communications et les délégués des sociétés auront droit à des billets de chemin de fer aller et retour avec une réduction de 50 p. 100 sur le prix des places.

Les billets de circulation destinés aux représentants des sociétés seront valables du lundi 10 au mercredi 26 avril.

Un concours s'ouvrira à l'École de plein exercice de médecine et de pharmacie de Marseille, le 20 novembre 1876, pour deux emplois de suppléants des chaires de sciences naturelles, botanique et zoologie élémentaire, chimie et pharmacie.

Concours pour l'agrégation à la Faculté de médecine. — Sont nommés: *Anatomie:* MM. Farabœuf et Cadiat, pour Paris; M. Chrétien, pour Nancy. — *Histoire naturelle:* M. de Lanessan, pour Paris. — *Chimie:* M. Bourgoin, pour Paris; M. Engel, pour Nancy. — *Physique:* M. Gay, pour Paris.

M. Coulier est nommé pharmacien inspecteur du service de santé militaire en remplacement de M. Jeannel.

M. Ad. Brongniart, professeur au Muséum, membre de l'Institut, vient d'être enlevé à la science.

M. J. Chatin est nommé répétiteur au laboratoire de zoologie anatomique et histologique à l'École des hautes études.

M. Oberlin est nommé directeur de l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

M. Huguet est nommé suppléant des chaires de chimie, pharmacie, matière médicale et histoire naturelle à l'École de Clermont.

L'examen pratique des élèves stagiaires a eu lieu à Paris dans les premiers jours de février dernier. Sur dix candidats qui ont subi les épreuves, neuf ont été admis.

Deux pharmaciens de 2e classe, reçus pour d'autres départements et exerçant à Paris, ont été condamnés à l'amende.

Le Comité médical des Bouches-du-Rhône, dont le siége est à Marseille, fonde un concours annuel et permanent pour les instruments de médecine et de chirurgie nouveaux, ou ayant subi un perfectionnement.

Ce concours commencera toutes les années le 1er janvier et sera clôturé le 31 décembre.

Muséum d'histoire naturelle. — M. Milne-Edwards (Alphonse) est nommé professeur titulaire à la chaire de mammalogie et ornithologie audit établissement.

Distinctions honorifiques. — Sont nommés officiers de l'instruction publique : MM. Arlaud, directeur du service de santé de la marine, à Toulon; Jossic, directeur du service de santé, à Brest; Roux, pharmacien inspecteur de la marine; Barralier, directeur du service de santé, à Rochefort.

M. Héraud, pharmacien, professeur à Toulon, est nommé officier d'Académie.

La Cour de cassation vient de décider, contrairement à la Cour d'Aix, que *le vin de quinquina* n'est pas seulement *une boisson hygiénique*, mais, avant tout, *un médicament*.

Remèdes secrets.— *Sirop de Cabory.*— M. le docteur B... et M. M..., pharmacien, sont prévenus d'avoir annoncé et vendu, sous le titre de *Sirop de Cabory*, un remède secret dont la formule n'est pas inscrite au Codex. Ces deux prévenus ont été condamnés chacun à 100 francs d'amende.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'iodosulfate de quinoïdine considéré comme un réactif excellent et un agent de dosage de la quinine; par M. J. E. de Vrij (1).—Il y a longtemps déjà que M. de Vrij a cherché à séparer la quinine d'un mélange d'alcaloïdes des quinquinas à l'état d'iodosulfate de quinine (hérapathite); mais il lui était difficile d'arriver à limiter exactement le volume de la solution alcoolique d'iode, et le moindre excès d'iode augmentait la solubilité du composé. La substitution, à la liqueur iodée, d'une solution alcoolique d'iodosulfate de cinchonine, beaucoup plus soluble que l'iodosulfate de quinine, donne, en effet, un précipité d'hérapathite dans les sels de quinine; mais pour obtenir la précipitation complète de la quinine, il fallait un volume énorme de solution. De nouvelles expériences ont conduit M. de Vrij à y substituer avec un plein succès l'iodosulfate de la quinoïdine (improprement désignée sous le nom de quinine amorphe).

---

(1) *Pharmaceutical Journal*, 11 déc. 1875.

Pour préparer le réactif, l'auteur dissout 2 parties de sulfate de quinoïdine dans 8 parties d'une eau contenant 5 p. 100 d'acide sulfurique. Dans cette solution limpide, il verse lentement une solution de 1 partie d'iode, 2 parties d'iodure de potassium et 100 parties d'eau, en agitant continuellement le mélange. Cette liqueur iodée donne un précipité orangé et floconneux d'iodosulfate de quinoïdine, qui prend spontanément ou sous l'influence d'une légère élévation de température, l'aspect d'une résine molle de couleur rouge brune; la liqueur qui surnage ce précipité est limpide et colorée en jaune; on la décante et on lave le précipité avec de l'eau distillée chaude. Cela fait, on chauffe ce produit résinoïde au bain-marie d'eau bouillante jusqu'à ce qu'il soit parfaitement desséché; après quoi, refroidi, il devient sec et friable. On chauffe alors 1 partie de ce résidu sec avec 6 parties d'alcool à 92 ou 94 p. 100, au bain-marie, de façon à en saturer l'alcool. Pendant son refroidissement, la solution alcoolique dépose l'excès de la matière dissoute. Le liquide limpide, mais très-coloré, est évaporé au bain-marie et le résidu de cette évaporation est dissous dans 5 parties d'alcool froid. On filtre la nouvelle solution pour en isoler une petite proportion de matière insoluble, et le liquide nouveau constitue le réactif de M. de Vrij pour la détermination et le dosage de la quinine *cristallisable.*

Pour fixer la proportion de quinine d'un mélange d'alcaloïdes extrait d'une écorce de quinquina, il faut dissoudre 1 partie de ces alcaloïdes dans 20 parties d'alcool à 90 ou 92 p. 100 additionné de 1,6 p. 100 d'acide sulfurique, de façon à obtenir une solution alcoolique des alcaloïdes transformés en sulfates. (Une plus grande proportion d'acide augmenterait la solubilité de l'hérapathite.) De cette solution on sépare la quinine en versant, avec précautions, la solution précédemment décrite d'iodosulfate de quinoïdine, tant que l'hérapathite se dépose sous la forme d'un précipité de couleur rouge brune. Dès que la précipitation est complète et qu'il y a un petit excès du réactif, la liqueur qui surnage prend une coloration jaune intense. On couvre alors le vase qui renferme le précipité et le liquide; on chauffe le tout au bain-marie jusqu'à ce qu'il commence à entrer en ébullition, puis on le laisse refroidir. On

pèse le vase pour connaître la quantité de liquide qu'il renferme et en déduire la quantité d'hérapathite en dissolution, car ce composé n'est pas absolument insoluble dans l'alcool (1).

Pour connaître la quantité d'alcool employée à la solution de l'alcaloïde et celle qui y a été ajoutée par le réactif, on recueille l'hérapathite sur un petit filtre, qu'on lave avec une solution alcoolique d'hérapathite. On note alors le poids de l'entonnoir et celui du filtre tout humide, puis on dessèche le filtre sur l'entonnoir pour avoir la proportion du liquide alcoolique saturé d'hérapathite retenue par le précipité, de façon à pouvoir retrancher ce poids d'hérapathite de celui du filtre, et y ajouter la quantité restée en dissolution dans le liquide précipitant. Il faut tenir compte de la température du laboratoire pendant la durée de l'expérimentation. L'iodosulfate de quinine séparé du filtre est pesé bien sec entre deux verres de montre pour éviter tout changement de poids produit par l'humidité de l'atmosphère. La formule vérifiée de l'iodosulfate de quinine (Hauer) $= 2C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}3(HO, SO^{3})3I$, indique que 1 partie d'hérapatite desséchée à 100° C. représente 0,5509 p. 100 de quinine anhydre ou 0,7345 p. 100 de sulfate de quinine du commerce. Les essais de M. de Vrij sur l'application de cette méthode au dosage de la quinine pure, de l'hydrate de quinine et du bitartrate de quinine lui ont donné des résultats très-satisfaisants.

L'iodosulfate de quinidine a la plus grande ressemblance et une parfaite analogie de composition avec l'iodosulfate de quinine. Les iodosulfates de cinchonine et de cinchonidine ont une composition très-distincte. Herapath avait déjà signalé la très-faible solubilité de l'iodosulfate de quinine.

Préparation de l'acide phosphorique; par M. MARKOE (2). — On met dans un matras ou dans un vase de grès 1 partie de phosphore et 6 parties d'acide azotique ($D = 1,42$); le vase doit pouvoir contenir au moins le double de ces quantités. Cela fait, on verse quelques gouttes de brome ou d'acide

(1) Saturé à la température de 24°,5 C., l'alcool à 92 p. 100 laisse par son évaporation 0^{gr},133 d'hérapathite.

(2) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, d'après *Ph. Ztg.*

bromhydrique (l'addition de quelques grains d'iode offre d'assez grands avantages). Dans le col du vase on engage alors un entonnoir sur lequel on en renverse un plus petit. Dès que la réaction commence, on porte le vase dans l'eau froide. Quand elle est terminée, on décante le liquide, on l'évapore en consistance sirupeuse pour chasser l'acide azotique et les produits bromés, puis on étend le liquide avec de l'eau distillée pour l'amener à la densité 1,35, qui correspond à 50 p. 100 d'acide phosphorique tribasique. Ce mode opératoire repose sur la faculté que possèdent le brome et le phosphore de s'unir pour constituer du pentabromure de phosphore que l'eau dédouble en acide phosphorique et en acide bromhydrique. L'acide azotique décompose à son tour l'acide bromhydrique et donne du brome libre, de l'azote et de l'eau. Aussi la réaction n'exige-t-elle qu'une petite quantité de brome.

Cette méthode a donné lieu en Amérique à une violente explosion (1) : M. Pile avait mis dans une cornue 6 onces d'eau (187 grammes) et 36 onces d'acide azotique (D = 1,42). La cornue placée sur un baril vide, il avait ajouté 6 onces (187 grammes) de phosphore et versé lentement par le col de la cornue une drachme fluide (3^{cc},54) de brome. Auprès de la cornue il y avait un vase plein d'eau pour la plonger si la réaction devenait trop vive. Mais bien avant que la réaction vive se manifestât, la cornue fit une explosion si violente qu'elle fut réduite en poussière; le phosphore fut projeté dans toutes les directions, le baril éclata et plusieurs de ses débris s'enfoncèrent dans le sol. Cet accident est dû à l'emploi d'un excès de brome et d'un acide azotique trop concentré.

M. Markoe, professeur de pharmacie des Massachusetts, averti par cet accident, a modifié la formule précédente. Il mélange 12 onces d'eau (365 grammes) à 12 onces d'acide azotique (D = 1,42), il verse 4 centimètres cubes de brome, et agite le tout jusqu'à dissolution complète; cela fait, il ajoute 10 grains (0^{gr},65) d'iode, et finalement 62 grammes de phosphore. La réaction commence aussitôt, et au bout d'une heure

(1) *Canadian Pharmaceutical Journal*, déc. 1875.

elle est assez vive pour qu'il y ait un dégagement de vapeurs de brome. A ce moment on place le vase dans de l'eau froide, jusqu'à ce que la dissolution du phosphore soit complète, ce qui exige vingt-quatre heures.

Damiana. — Ce nom est celui d'une plante qui croît sur la côte occidentale du Mexique et dont on vante aujourd'hui en Amérique les propriétés aphrodisiaques et diurétiques.

Jusqu'à ces derniers temps elle n'avait pas été caractérisée scientifiquement; aussi les marchés de New-York et de Philadelphie en connaissent-ils plusieurs sortes (1).

Des échantillons ont été envoyés par le professeur Bedfort, de New-York, à M. Holmes, conservateur du Musée de la Société de pharmacie de la Grande-Bretagne, qui les a trouvés identiques à ceux provenant de San Francisco déjà reçus par MM. Allen et Hanbury. Les échantillons de M. Bedford ne portent pas de fleurs; ceux de MM. Allen et Hanbury portent des tiges fleuries, dont l'examen très-minutieux fait par M. Holmes l'a conduit au genre *Turnera*, de la famille des Turnéracées. Le British Museum et la collection du jardin de Kew ne possèdent pas d'échantillons exactement semblables à ceux de San Francisco. C'est le *Turnera microphylla* D. C. qui s'en rapproche le plus.

D'autres échantillons de Damiana du commerce paraissent provenir du *Aplopappus* ou *Haplopappus discoïdeus* D. C. de la famille des Composées.

Préparation de grandes quantités d'acide bromhydrique; par M. Markoe (2). — Dans un vase de grès on introduit, à l'aide d'un entonnoir terminé par un long tube qui se rend jusqu'au fond, 1 pinte d'eau (567^{cc}), 1 livre de phosphore (373 grammes), puis on ajoute de la glace jusqu'au milieu du vase. L'entonnoir reçoit également de la glace (1/3 de

---

(1) *Annuaire de la pharmacie*, 1875, p. 346.

(2) *Pharmaceutical Journal*, janv. 1875.

sa capacité); alors on verse peu à peu 3 à 4 livres de brome (1,100 à 1,500gr). Quand la réaction est terminée, on sépare la solution d'acide bromhydrique de l'excès de phosphore, puis on la distille pour la débarrasser de l'acide phosphorique qu'elle renferme.

Le séné épuisé par l'alcool; son emploi comme purgatif; par M. L. SIEBOLD (1). — Les feuilles de séné épuisées par l'alcool à 60 p. 100 sont devenues un purgatif doux assez à la mode aujourd'hui en Angleterre. L'alcool ne paraît pas agir sur les principes purgatifs (2), ce que l'expérience thérapeutique démontre d'une façon satisfaisante. M. Siebold rejette l'opinion de ceux qui attribuent à des éléments volatils une partie de l'action purgative du séné, car l'eau distillée des feuilles de séné est sans effet; il attribue l'action purgative à l'acide cathartique. Le séné épuisé par l'alcool lui a paru un peu moins énergique que les feuilles vierges de tout contact de l'alcool; il est bien moins nauséeux et sa saveur est presque nulle.

Innocuité de l'Æthusa cynapium; par M. HARLEY (3). — Les expériences entreprises par M. Harley sur le pouvoir toxique de l'*Æthusa cynapium* ne lui ont donné que des résultats négatifs; c'est aussi en vain qu'il y a cherché les traces d'un alcaloïde. Le suc frais de la plante et la teinture des fruits verts ou mûrs n'ont produit aucun symptôme toxique même à des doses élevées. C. MÉHU.

---

(1) *Pharmaceutical Journal*, 4 déc. 1875.
(2) Voir ce recueil, 4e série, 1874, t. XIX, p. 80.
(3) *Zeitschrift d. allg. Oesterr. Apotheker-Vereines*, d'après le *Journal de médecine de Bruxelles*, mai 1875.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'écorce de dita; par MM. J. Jobst et O. Hesse (1). — M. Gruppe, pharmacien à Manille, a introduit en Europe une écorce employée aux Philippines comme fébrifuge et connue sous le nom de *dita* (2). Cette écorce est fournie par l'*Echites scholaris* L. qui croît abondamment dans tout l'archipel malais. L'emploi médical de l'écorce de dita avait été proposé par Rheede en 1678 et plus tard par Rumphius en 1741, mais ce médicament était resté étranger à la matière médicale européenne. M. Gruppe en a extrait par une méthode câlquée sur la préparation de la quinine une matière incristallisable, la ditaïne, qui constitue le principe actif. Depuis que l'attention a été appelée sur cette substance intéressante, M. Hildwin (3) a indiqué quelques-uns des caractères de l'écorce de dita et de la ditaïne, mais sans apporter à la question beaucoup de renseignements nouveaux. Tout récemment, M. de Gorup-Besanez (4) ayant examiné un échantillon de ditaïne livrée au commerce par M. Gruppe, en a retiré par la méthode de Stass un alcaloïde cristallisable et non volatil que le manque de matière première l'a empêché d'étudier.

MM. Jobst et Hesse viennent de reprendre l'étude de ce sujet; pour écarter diverses causes d'erreur, ils ont opéré, non pas avec la ditaïne, mais en partant de l'écorce de l'Echites scholaris.

Ils donnent de cette écorce la description suivante que nous croyons devoir rapporter presque textuellement :

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 49

(2) Voir ce recueil, t. XVIII, p. 225.

(3) Voir ce recueil, t. XIX, p. 84.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVI, p. 88.

« L'écorce de dita se présente généralement en fragments « irréguliers recourbés, longs de 40 à 60 millimètres, larges de « 15 et ayant 1 millimètre d'épaisseur environ. Des morceaux « de dimensions plus grandes sont très-rares. Dans un « échantillon nous avons trouvé un morceau ayant 85 mil- « limètres de longueur, 41 de largeur et 5 d'épaisseur.

« Le côté extérieur de l'écorce est recouvert d'un mince « tissu de la couleur du cuir que coupent fréquemment et « profondément des déchirures transversales et longitudinales, « ce qui donne à l'écorce une apparence écailleuse. Le plus « souvent les bords du tissu sont relevés près des déchirures, « et les fentes transversales, qui paraissent avoir été formées « antérieurement aux fentes longitudinales, sont remplies « complétement ou partiellement par un tissu cellulaire inco- « lore.

« L'écorce est médiocrement résistante, elle s'émiette lors- « qu'on la casse. La cassure est cornée dans les morceaux « d'écorce ancienne, à courtes fibres dans les écorces plus « jeunes.

« Le côté intérieur de l'écorce est légèrement réticulé, lacu- « neux et parfois strié longitudinalement ; toutefois les rugo « sités sont rarement très-proéminentes.

« L'écorce de dita possède une couleur qui varie entre la « coloration brune du cuir et le gris foncé ; elle est fréquem- « ment mouchetée et piquetée de noir.

« Les lichens paraissent ne se rencontrer que rarement sur « l'écorce de dita ; nous n'avons observé qu'un exemplaire mal « développé d'un Parmélia à thalle gris verdâtre.

« L'écorce se pulvérise facilement et fournit une poudre « jaune grisâtre dépourvue d'odeur, ne laissant percevoir « qu'après un certain temps lorsqu'on la mâche une saveur « légèrement amère, mais non désagréable.

« Au microscope on aperçoit dans les cellules de l'écorce des « dépôts cristallins que nous considérons comme formés par « de l'oxalate de chaux. »

De tous les dissolvants, l'alcool bouillant est celui qui enlève à l'écorce de dita la plus grande quantité d'extrait. Les auteurs ont étudié les principales propriétés de l'extrait alcoolique

qui renferme entre autres principes les alcalis. L'éther n'enlève à l'écorce que des substances peu intéressantes. Il en est de même du chloroforme et de l'éther de pétrole.

MM. Jobst et Hesse ont isolé de l'écorce de dita un certain nombre de principes définis que nous allons indiquer successivement.

Ditamine. — On enlève à l'écorce les matières grasses et résineuses qu'elle renferme en la lessivant avec de l'éther de pétrole, puis on l'épuise par l'alcool bouillant. La liqueur alcoolique additionnée d'eau est distillée pour séparer l'alcool. Le résidu est une solution aqueuse contenant la ditamine à l'état de sels. On en sépare par filtration une substance résineuse verte; on sursature par de la soude caustique le produit qui se trouve être acide et l'on agite avec de l'éther qui dissout l'alcaloïde mis en liberté. L'éther, agité à son tour avec de l'acide acétique dilué, cède à ce dernier la ditamine. On décolore l'acétate par le noir animal, on filtre et l'on précipite par l'ammoniaque. On obtient ainsi une substance floconneuse, blanche, dont le poids est environ deux dix-millièmes de celui de l'écorce traitée.

Desséchée, la ditamine constitue une poudre blanche, à saveur un peu amère, très-soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine et l'alcool qui la laissent déposer à l'état amorphe. Elle paraît cristalliser dans l'éther de pétrole, où elle forme des groupements mamelonnés. Elle donne avec l'acide sulfurique concentré une liqueur rougeâtre, passant au rouge violet sous l'influence de la chaleur, mais cette réaction ne semble pas très-nette. Elle donne avec l'acide azotique une coloration jaune qui, lorsqu'on chauffe légèrement, devient vert foncé, puis rouge orange; en même temps il se dégage des vapeurs rutilantes.

La ditamine fond à 75° et brunit vers 130°. Elle bleuit le tournesol rouge et neutralise les acides en formant des sels solubles à saveur amère parmi lesquels le chlorhydrate a seul été étudié. Préparé par évaporation à froid de sa solution, ce sel forme un vernis jaunâtre qui, dissous dans un peu d'eau, donne, lorsqu'on dilue beaucoup la liqueur, un résidu amorphe contenant parfois des cristaux. Dans des circonstances qu'il

n'a pas été possible de préciser, ce chlorhydrate a été obtenu à l'état de belles aiguilles incolores facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool; sa solution donne un chloroplatinate jaune, amorphe, un chloroaurate analogue et facilement fusible; le sublimé y forme un précipité amorphe, soluble à l'ébullition, se reformant cristallin par refroidissement; le biiodure de mercure donne un précipité doué de propriétés voisines; l'iodure de potassium la précipite en blanc ainsi que le tannin, l'acide phosphotungstique et le sulfocyanure de potassium; le perchlorure de fer ne la précipite pas.

Les auteurs ont été arrêtés dans cette étude par le manque de produit; ils ont traité cependant 22 kilogrammes d'écorce de dita.

Échicaoutchine. — Cette substance est au nombre de celles que l'éther du pétrole enlève à la poudre de dita. Le dissolvant extrait 3 p. 100 environ de la matière. Chassant l'hydrocarbure par distillation d'abord, puis par ébullition avec un peu d'eau, on obtient une masse molle, susceptible de s'étirer en fils, devenant dure par le refroidissement. On épuise le produit par l'alcool bouillant, puis on la purifie par divers traitements au pétrole. La matière élastique ainsi obtenue ne me paraît pas présenter les caractères d'une substance définie. Les auteurs indiquent la formule $C^{50}H^{40}O^{4}$ comme représentant sa composition.

Échicérine. — L'alcool qui a servi à épuiser l'extrait formé en traitant l'écorce par le pétrole léger, se trouble en refroidissant et laisse déposer d'abord une matière huileuse, se concrétant peu à peu, puis un mélange de cristaux blancs assez abondants. On obtient une nouvelle quantité de ces cristaux en traitant à chaud par l'acétone le premier dépôt huileux. Par des cristallisations répétées dans l'essence de pétrole, on parvient à séparer le mélange cristallin en deux substances, l'une plus soluble, l'échicérine, l'autre beaucoup moins soluble, l'échitine.

L'échicérine se dépose de l'alcool chaud en petites aiguilles groupées en étoiles. Le même véhicule ne la dissout presque pas à froid $\left(\frac{1}{2000}\text{ environ}\right)$. L'éther, le pétrole léger, l'éther acé-

tique, la benzine et le chloroforme la dissolvent très-bien, l'acétone un peu moins; l'eau, la potasse, l'ammoniaque et les acides étendus ne la dissolvent pas du tout. Les solutions d'échicérine dévient à droite le plan de la lumière polarisée; le pouvoir rotatoire moléculaire en solution éthérée est $\alpha = +63°,75$ et en solution dans le chloroforme $\alpha = +65°,75$.

La potasse alcoolique et même la potasse fondante ne l'attaquent pas sensiblement, le sodium la décompose. L'acide sulfurique concentré et froid la dissout en se colorant en jaune, le mélange brunit par l'action de la chaleur; il semble se produire d'abord un dérivé sulfo-conjugué. Le brome la transforme en dérivé monobromé cristallisable dans l'alcool bouillant. La composition de l'échicérine correspond à la formule $C^{30}H^{24}O^{2}$ ou mieux $C^{60}H^{48}O^{4}$, le dérivé monobromé analysé correspondant à la seconde formule. Les cristaux d'échicérine ne renferment pas d'eau de cristallisation, ils fondent à 157° et se décomposent à une température élevée.

Acide échicérique. — Ce corps prend naissance dans la réaction du sodium sur l'échicérine. Ayant fait agir du sodium sur une solution d'échicérine dans le pétrole léger et ayant abandonné le produit pendant deux mois en chauffant de temps en temps la masse jusqu'à 60°, ayant traité par l'eau le mélange obtenu, le pétrole fut chassé par distillation et le résidu additionné d'acide sulfurique; il se sépara aussitôt un acide d'apparence grasse, à odeur butyrique. Une ébullition prolongée dans l'eau ayant chassé l'odeur butyrique, le résidu fut dissous dans l'éther, puis repris par une solution de soude à ce véhicule qui retient l'échicérine non attaquée. La liqueur alcaline sursaturée par l'acide chlorhydrique abandonne à l'éther l'acide purifié que l'on isole par évaporation et dont on termine la purification par des lavages à l'eau. L'acide échicérique est amorphe, inodore, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Il possède une réaction acide et se dissout dans les alcalis. Il fond au-dessus de 100°. Sa composition est $C^{60}H^{46}O^{8}$; sa formation, dans laquelle intervient l'oxygène de l'air, s'effectuerait de la manière suivante :

$$\underset{\text{Echicérine.}}{C^{60}H^{48}O^{4}} + 4O^{2} - 2H^{4} = \underset{\text{Acide échicérique.}}{C^{60}H^{46}O^{8}}.$$

Échitine.— Cette substance s'obtient, on l'a vu plus haut, en même temps que l'échicérine. Elle est dextrogyre : $\alpha = +72°,72$ en solution éthérée et $\alpha = +75°,25$ en solution chloroformique (raie D). Elle cristallise en lamelles faciles à distinguer des cristaux d'échicérine. Elle ne se combine ni aux acides, ni aux bases. Sa composition correspond à la formule $C^{64}H^{52}O^{4}$. Le brome la transforme en un composé monobromé $C^{64}H^{51}BrO^{4}$. Elle fond vers 170°.

Échitéine. — La liqueur alcoolique dont on a séparé les matières cristallisées précédentes renferme une autre substance qui se sépare en grande partie dans le premier dépôt huileux. La liqueur évaporée vers 40° ou 50°, dépose sur les parois du vase des arborescences cristallines d'échitéine. On sépare les cristaux et on les exprime dans du papier buvard. Le dépôt huileux repris par l'acétone donne d'abord un mélange d'échicérine et d'échitine, puis de l'échitéine ; en dernier lieu il se dépose dans la liqueur de l'échirétine dont il sera parlé plus loin. L'échitéine est purifiée par cristallisation dans l'alcool fort, d'où elle se dépose en aiguilles probablement orthorhombiques. Dans l'alcool aqueux elle se sépare sous forme gélatineuse. Elle est dextrogyre : $\alpha = +88°$ dans l'éther et $\alpha = +85°,45$ dans le chloroforme (raie D). L'échitéine ne se combine ni aux acides, ni aux bases ; la potasse même alcoolique et bouillante ne l'attaque pas. Elle cristallise anhydre, fond à 195° et se sublime en aiguilles. Son analyse conduit les auteurs à la formule $C^{84}H^{70}O^{4}$. Elle forme un dérivé tribromé amorphe, gélatineux.

Échirétine. — Cette substance, dont on a vu plus haut le mode de production, est incristallisable, résineuse, fusible à 52°, très-soluble dans les divers véhicules et dextrogyre : $\alpha = + 54°,82$ en solution éthérée. Les auteurs lui donnent la formule $C^{70}H^{56}O^{4}$, mais elle ne paraît pas être une matière définie. Les auteurs considèrent cette résine comme identique avec celle que M. Heintz a isolée du suc de Galactodendron (1),

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. LX, p. 240.

et comme isomérique avec la lactucérine ainsi qu'avec une résine que l'on a isolée du camphre de cubèbe (1).

Sur l'arbutine; par M. H. HLASIWETZ et J. HABERMANN (2). — Kawalier a découvert dans l'*Arctostaphylos uva ursi* un principe cristallisable qu'il a nommé arbutine. (Voir ce recueil 1853, t. XXIV, p. 293.) D'après Kawalier, l'arbutine est un glucoside que l'émulsine ou les acides étendus dédoublent en glucose et en arctuvine. Ces substances ont été étudiées de nouveau par Strecker (3), qui a représenté le dédoublement en question par la relation suivante :

$$\underset{\text{Arbutine.}}{C^{24}H^{16}O^{14}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Arctuvine.}}{C^{12}H^6O^4}.$$

De plus l'arctuvine n'est autre chose que l'hydroquinone. M. Hugo Schiff a confirmé depuis l'opinion de Strecker.

MM. Hlasiwetz et Habermann ont obtenu des résultats différents. En dédoublant de l'arbutine et en faisant cristalliser dans l'eau le produit, ils ont obtenu, en même temps que de l'hydroquinone, une matière oléagineuse se concrétant lentement en grains cristallins après dessiccation. Plusieurs expériences faites dans des conditions diverses ont toujours fourni ce produit dans le dédoublement de l'arbutine soit par les acides, soit par l'émulsine.

On arrive à purifier le nouveau produit au moyen de la benzine dans laquelle il est beaucoup plus soluble que l'hydroquinone. Sa composition correspond à la formule $C^{14}H^8O^4$; c'est en effet de la méthylhydroquinone $C^{12}H^6(C^2H^3)O^4$. Les auteurs ont vérifié son identité avec la méthylhydroquinone

---

(1) E. Schær et G. Wyss, *Archiv. der Pharmacie*, CCVI, p. 316. A. Schmidt, *Archiv. der Pharmacie*, t. CXCI, p. 1.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVII, p. 334.

(3) Voir ce recueil, 1861, t. XL, p. 156. Une observation doit être faite à propos de cette note. Il semblerait à la lecture du deuxième paragraphe que l'arcturine est elle-même dédoublable en glucose et en hydroquinone; il n'en est rien, l'arcturine est identique à l'hydroquinone, et le mot « cette dernière » désigne l'arbutine.

préparée synthétiquement en faisant agir sur de l'hydroquinone du méthylsulfate de potasse et de la potasse. La méthylhydroquinone fond à 53° et bout à 243°; elle est soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne par refroidissement, à l'état de lamelles rhomboïdales, et qui, par évaporation lente, donne des cristaux prismatiques déterminables. Traitée par la potasse en fusion, elle donne de l'hydroquinone.

Dans l'expérience au moyen de laquelle ils l'ont reproduite synthétiquement, la méthylhydroquinone est accompagnée de diméthylhydroquinone $C^{12}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}O^{4}$; cette dernière substance fond vers 56° et possède des propriétés très-peu différentes de celles du corps qui l'accompagne. On peut séparer les deux méthylhydroquinones l'une de l'autre en soumettant le mélange à l'action de l'eau bouillante qui entraîne presque exclusivement la diméthylhydroquinone à la distillation.

Si la méthylhydroquinone accompagne l'hydroquinone dans les produits de dédoublement de l'arbutine, la constitution de cette dernière ne peut être aussi simple que celle admise par Strecker. D'après les nouveaux expérimentateurs, sa formule serait $C^{50}H^{34}O^{14}$ et la relation suivante exprimerait son dédoublement :

$$\underset{\text{Arbutine.}}{C^{50}H^{34}O^{14}} + 2H^{2}O^{2} = \underset{\text{Hydroquinone.}}{C^{12}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Méthyl-hydroquinone.}}{C^{12}H^{5}(C^{2}H^{3})O^{4}} + \underset{\text{Glucose.}}{2C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

Les analyses de l'arbutine s'accordent très-bien avec la nouvelle formule. De plus, le dédoublement qui vient d'être indiqué correspond à une production de 19,7 d'hydroquinone et de 22,5 de méthylhydroquinone, pour 100 parties d'arbutine; or l'expérience a donné 18,2 et 20,6.

E. JUNGFLEISCH.

Nous avons reçu une lettre de M. Gerrard au sujet de la découverte de la pilocarpine; nous la publierons dans le numéro de mai avec la réponse qu'il nous demande.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

3349 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Ce, rue Racine, 26.

Recherches thermiques sur la formation des alcools et sur l'éthérification; par M. BERTHELOT.

I. — *Alcool ordinaire.*

1. La chaleur dégagée par l'union de l'éthylène et de l'eau, donnant naissance à l'alcool, se déduit de la formation de l'acide iséthionique au moyen de l'éthylène; j'ai trouvé :

$C^4H^4 + 2SO^4H$ étendu $= C^4H^6O^2.S^2O^6$ étendu $+ H^2O^2$ liquide dégage. $+ 16,0$
$C^4H^6O^2$ pur $+ 2SO^4H$ étendu $= C^4H^6O^2.S^2O^6$ étendu $+ H^2O^2$ liquide. $- 0,9$

ce qui fait pour la formation de l'alcool

C^4H^4 gaz $+ H^2O^2$ liquide $= C^4H^6O^2$ liquide. . . . . $+ 16,9$
C^4H^4 gaz $+ H^2O^2$ liquide $= C^4H^6O^2$ gaz. . . . . . . $+ 7,1$
C^4H^4 gaz $+ H^2O^2$ gaz $= C^4H^6O^2$ liquide. . . . . $+ 26,5$
C^4H^4 gaz $+ H^2O^2$ gaz $= C^4H^6O^2$ gaz (vers 100°). . . $+ 16,7$; à 200° $+ 16,9$
C^4H^4 liquide $+ H^2O^2$ liquide $= C^4H^6O^2$ liquide. . . $- 10$ à $- 11$ environ.

2. Ainsi, la formation de l'alcool au moyen de l'éthylène et de l'eau dégage de la chaleur; le chiffre surpasse même de 4 à 6 calories la synthèse directe des éthers amyléniques d'hydracides.

3. J'étais déjà arrivé à reconnaître comme probable ce dégagement de chaleur dans la formation de l'alcool, par la comparaison des chaleurs de combustion de l'éthylène et de l'alcool; la valeur calculée était $+ 13,0$ au lieu de $+ 16,9$; mais elle doit inspirer moins de confiance, parce que c'est la différence entre deux nombres vingt fois aussi grands, et qui diffèrent suivant les observateurs.

4. Examinons maintenant la synthèse expérimentale de l'alcool. D'abord :

C^4H^4 gaz $+ S^2O^8H^2$ pur $+$ eau $= C^4H^4(S^2O^8H^2)$ étendu. . . . . $+ 31,6$
C^4H^4 gaz $+ S^2O^8H^2$ étendu $= C^4H^4(S^2O^8H^2)$ acide éthylsulfurique étendu. . . . . $+ 14,7$

Le nombre qui répondrait à la formation de l'acide éthylsulfurique concentré est compris entre ceux-là, la chaleur de dissolution d'un tel acide devant être moindre que celle de l'acide sulfurique pur.

La seconde phase de la synthèse de l'alcool dégage

$C^4H^4)S^2O^8H^2)$ étendu + $H^2O^2 = C^4H^6O^2$ étendu + $2SO^4H$ étendu. + 4,7

On voit donc que la synthèse de l'alcool étendu, à partir de l'éthylène et de l'eau, s'effectue, en définitive, par une suite de réactions exothermiques ; elle dégage $14{,}7 + 4{,}7 = +19^{cal}{,}4$; chiffre dont il convient de retrancher + 2,5, pour revenir à l'alcool pur, ce qui donne : + 16,9.

5. Examinons les réactions inverses. La formation de l'acide éthylsulfurique étendu, au moyen de l'alcool,

$C^4H^6O^2$ pur + $S^2O^8H^2$ pur + Eau = C^4H^4 $(S^2O^8H^2)$ étendu dégage. + 14,7

Celle de l'acide éthylsulfurique concentré doit dégager en moins la chaleur de dilution de cet acide, valeur inconnue, mais que l'on ne saurait estimer supérieure à 7 ou 8, d'après les analogies. En fait, la réaction des composants, dans la proportion équivalente, $S^2O^8H^2 + C^4H^6O^2$, a degagé $+7^{cal}{,}7$; ce nombre correspondant seulement aux $\frac{82}{100}$ de 1 équivalent d'alcool ($C^4H^6O^2 = 46^{gr}$) combinés dans les conditions de mon expérience : la moitié environ de l'alcool et la moitié de l'acide sulfurique étant demeurés mélangés avec l'eau et l'acide éthylsulfurique formés. La formation de l'acide éthylsulfurique concentré au moyen de l'alcool doit donc être regardée comme exothermique.

6. Mais cette réaction ne s'accomplit pas en totalité, parce que l'eau formée décompose en sens inverse l'acide éthylsulfurique, avec régénération d'alcool et d'acide sulfurique. Entre ces deux réactions inverses, il doit donc s'établir un certain équilibre, conformément à mes recherches sur les lois générales des réactions éthérées. Or il est digne de remarque que l'existence de ces deux réactions opposées et l'équilibre qui les caractérise correspondent au renversement du signe thermique du phénomène avec la dilution, attendu que la formation du même acide dilué par l'alcool dissous et l'acide sulfurique étendu absorbe de la chaleur, soit — 4,7 d'après mes expériences. Les mêmes faits se retrouvent dans l'éthérification des autres acides.

Il arrive presque toujours dans les réactions chimiques que

le renversement du signe thermique, sous l'influence de la dilution, coïncide avec ces phénomènes d'équilibre, sur lesquels j'ai déjà bien souvent, depuis vingt-deux ans, appelé l'attention des chimistes et des physiciens. Si l'on pouvait connaître exactement les hydrates et alcoolates divers que forment les acides sulfurique et éthylsulfurique, ainsi que la chaleur de formation de chacun de ces corps et leur degré propre de dissociation, dans les conditions des expériences, il est probable que l'on établirait *à priori* le tableau complet et méthodique des équilibres éthérés, en se fondant uniquement sur le troisième principe général de la thermochimie (principe du travail maximum).

7. La métamorphose de l'acide éthylsufurique concentré en éthylène et acide sulfurique, $C^4H^4(S^2O^8H^2) = C^4H^4 + S^2O^8H^2$, est au contraire un phénomène endothermique, comme la plupart des décompositions pyrogénées. Elle absorbe une quantité de chaleur inconnue, mais comprise nécessairement entre — 14,7 et — 31,6 (voir plus haut), c'est-à-dire une énergie étrangère, empruntée à l'acte de l'échauffement. J'ajouterai que la réaction inverse est accompagnée, comme la plupart des actions pyrogénées, par ces phénomènes de dissociation, dont nous devons la découverte capitale à M. H. Sainte-Claire Deville. En d'autres termes, il existe un intervalle de température pendant lequel l'éthylène s'unit avec l'acide sulfurique concentré, tandis que l'acide éthylsulfurique (même mêlé avec un excès de ce dernier) se dissocie en partie en éthylène et acide sulfurique.

8. Précisons davantage, en nous plaçant dans les conditions ordinaires de la préparation de l'éthylène. Ici l'on a affaire à un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, c'est-à-dire que l'eau intervient : d'une part pour déterminer les équilibres qui répondent à l'opposition entre l'acide éthylsulfurique et l'acide sulfurique mêlé d'alcool, et d'autre part pour déterminer une autre série d'équilibres où l'éther ordinaire entre en jeu.

II. — *Éther ordinaire :* $C^4H^4(C^4H^6O^2)$.

1. J'ai mesuré d'abord la chaleur dégagée dans la transformation de l'éther en acide iséthionique : d'où il est facile de

passer à l'éthylène et à l'alcool. La marche de l'opération est la même qui a été décrite à plusieurs reprises, pour la benzine et l'alcool notamment. La réaction immédiate de l'éther sur un excès d'acide sulfurique fumant a dégagé en moyenne + 30,0 pour $C^8H^{10}O^2$ + 74 grammes; mais cette quantité varie un peu suivant les proportions. Après dilution, et tous calculs faits :

$C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2S^2O^8H^2$ étendu = $2(C^4H^6O^2S^2O^6)$ acide iséthionique étendu : — 1,05 × 2,

valeur qui diffère à peine du double du chiffre — 0,9, pour l'alcool $C^4H^6O^2$,

$C^4H^4(C^4H^6O^2)$ liq. + $2S^2O^8H^2$ pur = $2(C^4H^6O^2.S^2O^6)$ étendu + H^2O^2 liquide : + 15,8 × 2.
$C^4H^4(C^4H^6O^2)$ gaz + $2S^2O^8H^2$ pur = $2(C^4H^6O^2.S^2O^6)$ étendu + H^2O^2 liquide : + 19,2 × 2.

$C^4H^4(C^4H^6O^2)$ liq. + $2S^2O^6$ sol. + Eau = $2(C^4H^6O^2.S^2H^6$ étendu + H^2O^2 liquide : + 36,2 × 2.
$C^4H^4(C^4H^6O^2)$ gaz + $2S^2O^6$ sol. + Eau = $2(C^4H^6O^2.S^2H^6)$ étendu + H^2O^2 liquide : + 39,6 × 2.

L'avant-dernière valeur s'écarte peu des chiffres analogues trouvés pour 1 molécule de benzine (+ 34,7) et d'alcool (+ 36,4).

2. On passe de ces chiffres à la formation de l'acide éthylsulfurique, en retranchant aux trois premiers : — $1^{cal},3 \times 2$; ce qui donne pour l'éther pur et l'acide sulfurique étendu : — 2,35×2; l'éther pur et l'acide sulfurique concentré, puis l'eau, formant l'acide éthylsulfurique étendu dégageraient + 14,5. On sait d'ailleurs que l'éther pur se dissout dans l'acide sulfurique concentré, non sans dégager de la chaleur : puis la dissolution se transforme lentement en acide éthylsulfurique.

3. *Formation de l'éther par l'alcool.* — Je trouve, par le calcul :

$2C^4H^6O^2$ pur liquide	= $C^4H^4(C^4H^6O^2)$ liquide + H^2O^2 liquide. . . .	— 0,3
$2C^4H^6O^2$ dissous	= $C^4H^4(C^4H^6O^2)$ dissous + H^2O^2 dissous. . . .	+ 0,5
$2C^4H^6O^2$ gaz	= $C^4H^4(C^4H^6O^2)$ gaz + H^2O^2 gaz.	+ 3,0

Ainsi la métamorphose de l'alcool en éther donne lieu à un phénomène thermique négatif ou nul, à la température ordi-

naire. A l'état gazeux, il y aurait, au contraire, un léger dégagement de chaleur, mais susceptible d'être renversé par le moindre changement dans les conditions : on s'explique par là la possibilité des équilibres divers qui président à la formation de l'éther, par la réaction entre l'alcool et l'acide sulfurique bihydraté, $S^2O^8H^2 + H^2O^2$, dans les conditions industrielles de cette préparation. J'ai donné ailleurs la théorie développée de ces équilibres, dans lesquelles interviennent cinq composants (alcool, éther, eau, acides sulfurique et éthylsulfurique), et quatre réactions qui se limitent (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XVIII, p. 135). Cette théorie complète celle de l'éthérification.

4. *Formation de l'éther par l'éthylène.*

$2C^4H^4 + H^2O^2$ liquide $= C^4H^4(C^4H^6O^2)$ liquide. . .	+ 33,0
$2C^4H^4 + H^2O^2$ gaz $= C^4H^4(C^4H^6O^2)$ gaz.	+ 36,5
$C^4H^4 + C^4H^6O^2$ liquide $= C^4H^4(C^4H^6O^2)$ liquide. . .	+ 16,1
$C^4H^4 + C^4H^6O^2$ gaz $= C^4H^4(C^4H^6O^2)$ gaz.	+ 19,4

III. — *Alcool isopropylique.*

1. L'étude thermique de la formation de cet alcool est fort importante, parce qu'il est le type des alcools secondaires. Elle a présenté de grandes difficultés, et je réclame quelque indulgence pour des résultats que j'ai tâché de rendre le moins imparfaits possible. J'ai étudié cette formation en faisant absorber le propylène pur par l'acide sulfurique monohydraté et pesé au sein d'un calorimètre. Le poids du propylène absorbé était connu par la pesée directe des tubes. La chaleur dégagée dans cette première phase, Q_1, varie un peu avec les proportions relatives : en présence d'un grand excès d'acide, j'ai trouvé en moyenne + 17,0 pour C^6H^6. J'ai alors brisé le tube dans le calorimètre, suivant ma méthode ordinaire, et mesuré la nouvelle quantité de chaleur Q_2. Si Q représente la chaleur que dégagerait la dissolution pure et simple de l'acide sulfurique, $Q_1 + Q_2 - Q$ sera la chaleur dégagée par la transformation du poids de propylène employé, supposé avoir réagi sur l'acide sulfurique étendu. J'ai trouvé

Pour $C^6H^6 = 42^{gr}$: + 14,92 et + 14,69 ; moyenne. . + 14,80.

2. Mais cette quantité de chaleur ne répond pas à une réaction simple : en effet, une portion du propylène est toujours changée, à la fin, en polymères huileux, qui nagent à la surface de l'eau. Pour la calculer, on peut admettre que le reste du propylène demeure à l'état d'acide isopropylsulfurique étendu. En effet, l'expérience prouve qu'une distillation brusque, opérée à la plus basse température possible, ne laisse dégager que des traces d'alcool isopropylique. Cela étant admis, le dosage de l'acide libre, à la fin de l'expérience, comparé au poids de l'acide total employé, indique le poids de l'acide neutralisé, lequel est proportionnel à celui du propylène changé en acide isopropylsulfurique.

Propylène changé en acide éthéré, sur 100 parties. . .			65 et 71
»	en polymères	» . . .	35 et 29

Comme contrôle approché, j'ai rassemblé les polymères autant que possible ; leur poids répondait à peu près au tiers du propylène employé : cette vérification, quoique grossière, est cependant de nature à augmenter la sécurité dans l'emploi du calcul précédent.

La chaleur dégagée dans la polymérisation de l'amylène gazeux est $+11,15$ pour $C^{10}H^{10}$. D'où :

$$C^6H^6 + 2SO^4H \text{ étendu} = C^6H^6(S^2O^8H^2) \text{ étendu} + 16,7$$
$$C^6H^6 + H^2O^2 \text{ liquide} = C^6H^8O^2 \text{ alcool isopropylique} + 16,5.$$

valeur très-voisine de $+16,9$, pour l'hydratation de l'éthylène.

3. On voit par là que la fixation des éléments de l'eau sur l'éthylène et sur le propylène dégage des quantités de chaleur qui diffèrent très-peu. La diversité de constitution de ces deux alcools, l'un primaire, l'autre secondaire, ne répond donc qu'à une somme de travaux moléculaires peu considérables, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre pour des isoméries si délicates. J'ai établi qu'il en est de même pour les acides isomères éthylsulfurique et iséthionique, pour les acides racémique et tartrique actifs, enfin pour les deux soufres octaédrique et insoluble.

De l'atomicité comme principe de classification;
par M. Edme BOURGOIN.

Les atomistes se sont emparés de la théorie des types de Gerhardt et l'ont subordonnée à un principe plus général, celui de l'atomicité. On a dit : Il y a un type *eau*, parce qu'il existe un élément diatomique *oxygène;* un type *ammoniaque*, parce qu'il existe un élément triatomique *azote*. Ainsi, dans cette manière de voir, l'eau apparaît comme de l'hydrogène deux fois condensé dans lequel la moitié de l'hydrogène est remplacée par un atome d'oxygène,

$$H^2H^2 \ldots H^2O.$$

L'ammoniaque est de l'hydrogène trois fois condensé dans lequel trois atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome d'azote,

$$H^3H^3 \ldots AzH^3, \text{etc.}$$

Dans ce système, on remplace la notion si simple de la combinaison par celle de la substitution.

D'un autre côté, les radicaux symboliques de Gerhardt ont été analysés, disséqués en quelque sorte; on a cherché à établir entre les atomes qui les composent des liens précis, en admettant notamment que non-seulement les atomes hétérogènes épuisent entre eux leurs atomicités disponibles, mais que ces dernières peuvent s'échanger entre les atomes de même nature.

Ces hypothèses, qui sont assez satisfaisantes lorsqu'il s'agit des corps saturés, deviennent insuffisantes quand on cherche à les appliquer aux corps incomplets. Pour faire disparaître les difficultés, on a proposé de substituer à l'atomicité absolue des éléments, admise au début par M. Kékulé, d'abord le principe de la saturation successive des atomicités d'un même atome, les atomicités libres d'un élément polyatomique ne pouvant être que paires ou impaires; puis le principe des atomicités relatives, l'atomicité d'un élément dépendant de la nature du corps auquel il se combine. Mais ces nouvelles hypo-

thèses, comme le fait judicieusement remarquer M. Berthelot, rendent illusoire toute la théorie atomique, et la ramènent en dernier lieu à la loi des proportions multiples, énoncée pour la première fois par Dalton en 1807.

Quoi qu'il en soit, l'atomicité des éléments est devenue entre les mains des atomistes un principe fondamental de classification, non-seulement pour grouper les corps simples en familles naturelles, mais encore pour différencier les corps minéraux et organiques. Prenons un exemple.

L'hydrazobenzol et la diphénylène-diamine sont isomères On admet que dans le premier de ces composés, les deux atomes d'azote, qui ne sont pas saturés, échangent entre eux leurs atomicités disponibles,

$$\begin{array}{c} C^6H^5 - Az - H \\ | \\ C^6H^5 - Az - H \end{array}$$ (1).

Dans la diphénylène-diamine, l'azote est saturé et les deux groupes phénylènes échangent entre eux leurs deux atomicités libres,

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - AzH^2. \\ | \\ C^6H^4 - AzH^2. \end{array}$$

A mon sens, l'atomicité des éléments ne pourrait être admise sans contestation que s'il s'agissait d'une propriété définie, spécifique, comme il convient à des atomes; or, il est aisé de démontrer qu'il n'en est rien.

Le phosphore se combine avec trois atomes au plus d'hydrogène, il est donc ici triatomique; mais il est pentatomique vis-à-vis du chlore, puisqu'il existe un perchlorure $PhCl^5$; avec l'iode, il forme un iodure PhI^2, qui ne répond à aucun chlorure connu, etc.

L'azote est monoatomique dans le protoxyde d'azote,

$$Az^2O,$$

comme dans l'hyponitrite d'argent de M. Divers,

$$\left.\begin{array}{l} Az \\ Ag \end{array}\right\} O.$$

(1) H = 1 ; C = 12 ; Az = 14 ; O = 16.

Il est triatomique dans l'ammoniaque, pentatomique dans le chlorhydrate d'ammoniaque, dans l'acide cyanurique, etc.

La nitrobenzine donne successivement par réduction, avant de fournir l'aniline, l'azoxybenzol et l'hydrazobenzol :

Nitrobenzine.	$C^6H^5(AzO^2)$.
Azoxybenzol.	$C^6H^5 - Az \diagdown$ $\vert \quad O$ $C^6H^5 - Az \diagup$
Hydrazobenzol.	$C^6H^5 - AzH$ $\vert$ $C^6H^5 - AzH$.

On admet que dans le premier de ces composés l'azote est pentatomique, tandis qu'il est seulement triatomique dans les deux autres; mais ce qui montre, pour le dire en passant, combien ces distinctions sont subtiles et arbitraires, c'est qu'on peut avec tout autant de vraisemblance soutenir que l'azote est seulement diatomique dans l'azoxybenzol, conformément à la formule suivante :

$$\begin{matrix} C^6H^5 - Az\diagdown \\ C^6H^5 - Az\diagup \end{matrix} O.$$

Voilà donc trois corps qui dérivent régulièrement les uns des autres et dans lesquels l'azote joue un rôle différent : il est pentatomique dans la nitrobenzine; triatomique ou diatomique, au choix, dans l'azoxybenzol; triatomique dans l'hydrazobenzol.

Il est impossible, dans toute classification naturelle, de séparer le chlore, le brome et l'iode. Or, tandis que les deux premiers sont monoatomiques, l'iode est forcément triatomique dans le composé

$$ICl^3;$$

et il en est de même dans le triacétate d'iode de M. Schützenberger,

$$\left.\begin{matrix} (C^2H^3O)^3 \\ I \end{matrix}\right\} O^3.$$

Mêmes difficultés pour les métaux.

Considérons d'abord les métaux réputés diatomiques, le mercure, par exemple.

On peut se demander : 1° quel est son poids atomique; 2° quelle est son atomicité.

1° Pour déterminer le poids atomique, on s'appuie sur la densité de vapeur et sur la loi de Dulong et Petit.

L'expérience démontre que la densité du mercure est égale à 6,97, d'où l'on déduit pour le poids atomique rapporté à l'hydrogène,

$$\frac{6{,}97}{0{,}0693} = 100.$$

D'autre part, d'après la considération des chaleurs spécifiques, le poids atomique est égal à 200.

On a cherché à expliquer cette anomalie en disant que l'atome du mercure occupe deux volumes, supposition inadmissible, car elle constitue une véritable pétition de principes.

Pour lever cette difficulté, il n'y a, ce me semble, dans l'état actuel de la science, qu'une explication plausible, c'est d'admettre que le poids atomique peut varier suivant l'état physique des corps : pour le mercure, à l'état solide comme à l'état liquide, la masse vibrante est égale à 200; à l'état gazeux, elle est seulement égale à 100. Mais que devient alors l'invariabilité du poids atomique ?

2° Le mercure forme avec le chlore deux combinaisons. On admet qu'il est diatomique dans le sublimé,

$$HgCl^2 = Hg''\left\{\begin{matrix}Cl'\\Cl'\end{matrix}\right. .$$

Pour lui conserver la même atomicité dans le calomel, on avait supposé que ce dernier composé avait pour formule Hg^2Cl^2,

$$Hg^2Cl^2 = (Hg - Hg)''\left\{\begin{matrix}Cl'\\Cl'\end{matrix}\right. .$$

MM. Deville et Troost ont trouvé que la densité du calomel est 8,2; et comme il n'y a pas de dissociation, d'après M. Debray, on a pour le poids moléculaire rapporté à deux volumes, l'hydrogène étant pris pour unité,

$$\frac{8{,}2 \times 2}{0{,}0693} = 236;$$

d'autre part,

$$\left.\begin{array}{l} Hg = 200 \\ Cl = \ \ 35,5 \end{array}\right\} = 235,5.$$

La formule du calomel est donc HgCl, composé dans lequel le mercure est monoatomique.

Le mercure est donc tantôt monoatomique, tantôt diatomique vis-à-vis du chlore, ce qui revient à dire purement et simplement qu'il obéit à la loi des proportions multiples quand il forme plusieurs combinaisons avec un même élément.

Les difficultés sont encore plus grandes lorsque l'on considère les métaux polyatomiques, comme le fer et le manganèse.

Le manganèse est monoatomique dans l'acide permanganique; diatomique dans le protoxyde de manganèse; diatomique ou tétratomique dans la pyrolusite; tétratomique dans l'acide fluomanganeux; hexatomique, à la manière du ferricum, dans la braunite; probablement heptatomique dans le perchlorure de M. Dumas, etc.

D'après les considérations qui précèdent, il me paraît douteux que l'atomicité des éléments puisse servir de principe de classification, soit pour les corps simples, soit pour les corps composés.

Mais le mot *atomicité* a été employé dans un autre sens parfaitement légitime, en tant que représentant la valeur relative des molécules entre elles. Ainsi comprise, cette notion devient un important principe de classification sur lequel il convient d'insister.

En 1833, Graham a démontré que dans le phosphate neutre de potassium, il y a trois atomes de potassium et que les phosphates acides ne diffèrent de ce sel que parce qu'ils renferment des atomes d'hydrogène au lieu d'atomes de potassium. On peut remarquer qu'il est impossible de diviser par trois les atomes d'oxygène dans les sels neutres et que ces derniers renferment par conséquent, dans leurs molécules, trois fois plus de potassium que l'azotate de potassium par exemple.

On peut faire une remarque analogue pour les citrates, qui sont tribasiques, car si les atomes de carbone sont divisibles

par trois, il n'en est pas de même des atomes d'oxygène et d'hydrogène.

Dès l'année 1838, Liebig, dans un travail d'ensemble, insistait sur la nécessité de regarder comme polybasiques les acides cyanurique, mélonique, coménique, citrique, aconitique et aconique, tartrique, malique et fumarique.

D'autres preuves sont venues à l'appui de cette manière de voir, qui est maintenant adoptée par tous les chimistes. C'est ainsi que l'éther phosphorique renferme sous le même volume trois fois autant de carbone que l'éther azotique ; et cette circonstance est décisive, car elle démontre que l'existence des molécules polybasiques se trouve en parfait accord avec les densités gazeuses des éthers. On est ainsi conduit, avec M. Berthelot, à envisager la molécule d'un acide bibasique comme résultant de la fusion de deux molécules monobasiques intimement unies.

Ces notions sur les acides, d'abord précisées en chimie minérale, trouvent leur application en chimie organique, ce qui permet d'en déduire des règles importantes de classification. Citons un exemple.

Autrefois on exprimait l'acide formique et l'acide oxalique par des formules renfermant la même quantité de carbone; mais tandis que le premier ne donne avec les bases qu'une seule série de sels neutres, le second fournit en outre des sels acides et des sels doubles, ce qui s'explique de la façon la plus naturelle en admettant que la molécule oxalique renferme deux fois plus de carbone que la molécule formique.

D'un autre côté, l'expérience démontre que tandis qu'un litre d'éther formique renferme le carbone d'un litre de vapeur d'alcool, l'éther oxalique neutre contient, sous le même volume, le carbone de deux litres de vapeur d'alcool ; il est ainsi prouvé que, dans ce dernier cas, le carbone a une condensation double de celle qu'il possède dans l'éther formique, et qu'ainsi la molécule d'acide oxalique possède une capacité de saturation double.

Des considérations analogues s'appliquent aux alcools. Elles ont été introduites pour la première fois dans la science par M. Berthelot, à la suite de ses recherches fondamentales sur la

glycérine. En effet, là où l'alcool ordinaire ne produit qu'une seule combinaison avec les acides, la glycérine en produit trois; d'une manière plus générale, une seule molécule de glycérine peut éprouver trois fois l'une quelconque des réactions qui s'appliquent à l'alcool éthylique, soit séparément, soit simultanément. C'est donc un édifice qui équivaut à trois molécules d'alcool ordinaire, fait qui s'exprime d'un seul mot en disant que la glycérine est triatomique.

Ces considérations conduisent naturellement à la conception des fonctions mixtes, si répandues parmi les composés organiques. C'est ainsi que le glycol, qui est un alcool diatomique, donne par oxydation deux acides : 1° l'acide glycolique qui est à la fois un alcool monoatomique et un acide monobasique; 2° l'acide oxalique dans la molécule duquel la fonction *acide* est répétée deux fois.

Remarquons enfin, avec M. Berthelot, que l'atomicité des alcools peut se définir de la manière suivante : un alcool est *monoatomique* lorsqu'il renferme les éléments d'une seule molécule d'eau remplaçable par une quantité équivalente d'un acide quelconque; il est *diatomique* quand les éléments de deux molécules d'eau peuvent y être remplacés séparément ou simultanément par deux molécules, soit d'un même acide, soit de deux acides différents, etc.

Cette atomicité par substitution, ainsi définie, est à l'abri de toute objection; elle doit être soigneusement distinguée de l'atomicité des éléments ou atomicité d'addition, qui est contestable. Enfin, elle devient entre les mains des chimistes un puissant moyen de classification puisqu'elle permet de distinguer des fonctions simples : 1° les fonctions répétées; 2° les fonctions mixtes. Or, la notion de la fonction doit être considérée, dans l'état actuel de la science, comme la base fondamentale de tout système de classification chimique.

Sur le dosage de l'azote dans les composés organiques; par M. A. Dupré (1).

La méthode de M. Dumas consistant à mesurer l'azote mis

(1) *Bulletin de la Société chimique.*

en liberté par la combustion des substances organiques azotées avec l'oxyde de cuivre, est à juste titre considérée comme plus exacte, plus rapide et plus générale que celle dans laquelle on traite la substance par la chaux sodée pour doser l'azote à l'état d'ammoniaque, soit par le procédé de MM. Will et Varentrapp, soit par celui de M. Peligot.

Le procédé de M. Dumas exigeait, outre le tube à combustion renfermant du bicarbonate de soude, l'emploi d'une pompe à main de Gay-Lussac, d'un tube abducteur de plus de 76 centimètres de longueur et d'une cuve à mercure.

Liebig, M. Maxwell Simpson et divers chimistes ont apporté des modifications à la méthode de M. Dumas; aujourd'hui l'on a généralement renoncé à se servir de la pompe à main, et l'on emploie une quantité un peu plus considérable de bicarbonate de soude, de carbonate de manganèse ou de magnésie. La cuve à mercure et le grand tube de dégagement ont été conservés : l'azote est recueilli dans une éprouvette renfermant du mercure et une lessive de potasse destinée à absorber l'acide carbonique. A la fin de l'opération, on transporte l'éprouvette dans une terrine pleine d'eau pour faire écouler le mercure, puis on se sert d'une cuve à eau pour transvaser l'azote dans un tube gradué.

Cette manière d'opérer présente quelques inconvénients : 1° si l'on cesse de chauffer le bicarbonate de soude, celui-ci réabsorbe une partie de l'acide carbonique que la chaleur lui avait fait perdre, le vide se fait dans l'appareil, et si à ce moment le tube est suffisamment ramolli, il s'aplatit sous l'effet de la pression atmosphérique; 2° après la combustion, le bicarbonate de soude peut ne plus fournir une quantité suffisante d'acide carbonique pour le balayage de l'azote; 3° manipulations toujours plus ou moins désagréables de potasse caustique; 4° installation gênante, à terre, d'une cuve à mercure.

Je crois avoir complétement écarté ces difficultés en modifiant le procédé de M. Dumas de la manière suivante :

L'appareil dont je me sers se compose de trois parties : un générateur d'acide carbonique, le tube à combustion, un récipient spécial dans lequel je recueille l'azote et que je nomme *flacon-éprouvette.*

Générateur d'acide carbonique. — L'acide carbonique nécessaire au commencement et à la fin de l'opération est produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le marbre. Les fragments de marbre sont placés avec de l'eau dans un flacon dont le col est fermé par un bouchon de caoutchouc à travers lequel passent : 1° un tube à robinet recourbé en S auquel est fixé un tube de caoutchouc de 30 à 40 centimètres de longueur: ce tube se termine par un réservoir plein d'acide clorhydrique et maintenu à une certaine hauteur; 2° un tube de sûreté renfermant très-peu de mercure et d'eau; 3° un tube recourbé qui sert à conduire l'acide carbonique dans le tube à combustion.

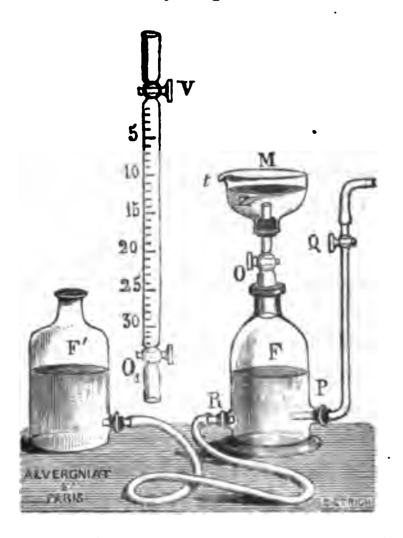
Tube à combustion. — Il est exactement semblable à ceux en usage pour les dosages de carbone et d'hydrogène dans les substances azotées. On le charge de couches successives d'oxyde de cuivre pur, du mélange de matière avec l'oxyde de cuivre, d'oxyde de cuivre pur et de cuivre réduit. L'extrémité postérieure du tube à combustion est mise en communication avec le générateur d'acide carbonique à l'aide d'un tube de caoutchouc et d'une pince à vis; l'autre extrémité est fermée par un bouchon à travers lequel passe un petit tube de verre; un petit tube de caoutchouc réunit le tube à combustion au flacon-éprouvette.

Flacon-éprouvette. — Le flacon-éprouvette se compose d'un flacon F de 250 à 300 centimètres cubes de capacité ; il porte à sa partie inférieure deux tubulures latérales P et R fermées par des bouchons de caoutchouc. Le bouchon de la tubulure P est traversé par un tube à robinet Q, qui arrive d'un côté jusqu'au milieu du flacon F, et de l'autre est relié au tube à combustion : c'est par ce canal que les gaz viennent s'accumuler dans le flacon F. Un tube de caoutchouc d'environ 40 centimètres de longueur sert à relier la tubulure R avec la tubulure inférieure d'un second flacon F'; le système des flacons F et F' renferme une solution de potasse caustique.

Le goulot du flacon F est usé à l'émeri, fermé par un bouchon creux en verre, dont les bords sont taillés en biseau et dont la partie supérieure se prolonge par un petit tube à ro-

binet O. La partie supérieure z de ce dernier tube est entourée par une coupelle M munie d'un trop-plein *t*.

Manœuvre de l'appareil. — Tous les robinets étant ouverts, on fait arriver l'acide chlorhydrique sur le marbre, de manière



à balayer tout l'appareil par un fort courant d'acide carbonique. Au bout de vingt à vingt-cinq minutes, on s'assure que l'air est complétement chassé de la manière suivante : on adapte à l'extrémité du tube z un petit tube de caoutchouc dont l'autre bout arrive dans un verre placé à côté du flacon-éprouvette, on ferme le robinet Q (l'acide carbonique, qui continue à se dégager dans le générateur, s'échappe par le tube de sûreté), on soulève le flacon F', et lorsque le niveau de la potasse a dépassé le robinet O, on ferme celui-ci. Il est clair que le flacon F ne renferme pas d'air, mais il reste à voir si le générateur d'acide carbonique et le tube à combustion en sont également purgés; dans ce but, on ouvre le robinet Q, le gaz arrive dans le flacon F en traversant la potasse qui en absorbe immédiatement la plus grande partie; après trois à quatre minutes, on referme le robinet Q, on agite le flacon F pour favoriser l'absorption et au bout de quelques instants on ne doit plus voir une seule bulle gazeuse dans le flacon F. Si cette condition se réalise, on

est certain que l'air est complétement chassé de l'appareil; dans le cas contraire, ouvrant les robinets O et Q, on fait de nouveau passer l'acide carbonique pendant quelque temps et l'on renouvelle l'essai précédent.

Lorsque l'air est complétement chassé, le flacon F étant complétement rempli de potasse jusqu'en *z*, on ferme le robinet O et la pince à vis qui sépare le tube à combustion du générateur de gaz carbonique, on ouvre le robinet Q et l'on commence à brûler la matière, car pendant le balayage on a déjà pu commencer à chauffer les parties antérieures et postérieures du tube à combustion : le mélange d'acide carbonique et d'azote s'emmagasine dans le flacon F.

Pendant la combustion, il est bon de faire arriver de temps en temps de l'acide chlorhydrique sur le marbre pour maintenir l'acide carbonique sous pression, l'excès s'échappant toujours par le tube de sûreté.

Quand la combustion est terminée, on desserre la pince à vis, l'acide carbonique pénètre dans le tube à combustion et entraîne avec lui tout l'azote dans le flacon F. On prolonge le courant d'acide carbonique pendant quinze à vingt minutes, après quoi le balayage du tube à combustion est complet.

On ferme alors le robinet Q, on agite plusieurs fois le flacon F pour favoriser l'absorption par la potasse des dernières traces de gaz carbonique; après quelque temps on remplit d'eau la coupelle M, on place au-dessus de l'orifice *z* un tube gradué plein d'eau, puis, le flacon F' étant soulevé, on ouvre le robibinet O: tout l'azote passe dans le tube gradué. Il ne reste plus qu'à boucher le tube gradué avec le doigt, à le porter dans une cuve à eau pour faire la lecture et s'assurer de l'absence du bioxyde d'azote.

Cette dernière manipulation peut elle-même être évitée en supprimant la partie supérieure O. *z*. M. de l'appareil primitif et la remplaçant par le mesureur O_1. V. Le *mesureur* est formé par un tube gradué ouvert aux deux bouts; il porte deux robinets O_1 et V, sa partie inférieure est rodée et sert de bouchon au flacon F.

La première partie de la manœuvre se fait comme dans le cas précédent; lorsque l'air a été complétement expulsé de l'ap-

pareil on soulève le flacon F′ de manière à remplir de potasse le flacon F et le tube gradué qui le surmonte jusqu'au-dessus du robinet V, on ferme les robinets V et O_1 et l'on procède à la combustion comme précédemment.

Pour mesurer l'azote, il suffit d'ouvrir le robinet O_1, le robinet V restant fermé, et de faire la lecture en affleurant les niveaux dans le tube gradué et dans le flacon F′ soulevé à la main.

Enfin, si l'on veut reconnaître la présence du bioxyde d'azote, le flacon F′ étant abaissé, on enlève avec une pipette la potasse qui se trouve dans le tube au-dessus du robinet V et l'on verse à la place une goutte de glycérine et par-dessus une solution de sulfate ferreux ; en ouvrant doucement le robinet V, il est facile de faire pénétrer la glycérine et le sulfate ferreux dans l'intérieur du tube gradué sans perdre une seule bulle d'azote. On referme le robinet V avant que tout le sulfate ferreux se soit écoulé, et, après quelques instants, on fait une nouvelle lecture en affleurant avec le flacon F′.

Pour avoir exactement la température au moment de la lecture, on peut entourer le tube gradué d'un petit manchon renfermant de l'eau et un thermomètre.

Dans une prochaine note, j'espère faire connaître une application de cet appareil au dosage simultané du carbone de l'hydrogène et de l'azote des substances quaternaires brûlées par l'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène.

Ces appareils sont construits chez MM. Alvergniat frères.

Action de l'iode sur l'acide carminique (principe colorant de la cochenille) et sur l'hématine (principe colorant du bois d'Inde); par M. A. Frébault, pharmacien de 1re classe (1).

Quand on ajoute de la teinture de cochenille à une solution

(1) L'acide carminique se prépare avec la cochenille. Il cristallise sous la forme de concrétions mamelonnées rouges, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Le chlore, le brome et l'iode attaquent cet acide. D'après les recherches de M. Schützenberger, il serait formé de deux composés différents représentés par les formules $C^9H^8O^5$ et $C^9H^8O^7$. Quelques chimistes considèrent l'acide carminique comme un glucoside.

P.

d'iodure de potassium, il se produit au bout d'un certain temps un phénomène que tout praticien a pu observer comme moi, mais que pourtant personne n'a signalé jusqu'ici. Voici le fait : la couleur rose du mélange s'affaiblit peu à peu et enfin elle disparaît complétement. Le temps nécessaire pour obtenir cette décoloration est naturellement variable suivant la quantité de teinture de cochenille et suivant la quantité d'iodure de potassium ; toutefois, dans cette circonstance, le phénomène n'a lieu que lentement. J'ai cherché à le produire instantanément, et l'essai a complétement réussi.

L'action a lieu entre l'acide carminique et l'iode. « Est-ce un produit de substitution qui se forme ? » C'est ce que je n'ai pas recherché ; toujours est-il que l'acide carminique est attaqué et le composé qui en résulte est probablement un acide ; car, comme on le verra plus loin, la décoloration n'a lieu qu'en présence des alcalis ou de la chaux, ou bien en présence de leurs carbonates.

Voici comment j'opère :

Je remplis un tube à essai d'eau potable, j'y verse de 5 à 6 gouttes de teinture de cochenille de façon que la teinte du mélange soit d'un rose violet très-accentué ; j'ajoute alors une goutte de teinture d'iode ou quelques gouttes d'eau iodée, et la teinte violette disparaît immédiatement : le liquide devient incolore.

Si l'on opère avec de l'eau distillée, la réaction n'a pas lieu ; mais vient-on à ajouter une goutte d'ammoniaque ou un peu d'une solution de potasse, de soude, de chaux ou bien une solution de leurs carbonates, le phénomène se produit instantanément. La réaction ne se produit pas à plus forte raison si l'on opère sur un mélange acide.

On peut se servir d'eau distillée, mais en la rendant alcaline au préalable ou bien en employant comme réactif, à la place de la teinture d'iode ou de l'eau iodée, une solution d'iodure de potassium ioduré.

Quand on fait l'expérience sur un liquide contenant une certaine quantité de teinture de cochenille, la liqueur ne paraît plus incolore, mais elle prend une teinte jaune verdâtre, de sorte que la réaction est toujours parfaitement tranchée.

Au lieu d'employer de la teinture de cochenille, on peut se servir de carmin.

J'ai essayé de produire cette réaction avec les matières colorantes des coquelicots, du suc de mûres, du vin et la fuchsine, et j'ai observé que ces matières ne se sont pas décolorées.

L'hématine, principe colorant du bois d'Inde, est attaquée comme l'acide carminique.

Cette réaction est susceptible de certaines applications. On peut l'utiliser :

1° Pour évaluer la richesse colorante d'une cochenille, au moyen d'une solution titrée d'iode dans l'alcool. Ce procédé, en raison de sa simplicité et de son exactitude, peut remplacer avantageusement celui de M. Penny et les autres ; 2° pour essayer un carmin ; 3° pour doser la quantité d'hématine d'un bois de campêche ; 4° pour le titrage de l'iode.

Pour le dosage de l'iode, on fait une solution titrée d'iode pur et l'on voit combien il faut de cette solution pour décolorer une quantité déterminée de cochenille traitée par l'eau ou par l'alcool. D'autre part, on fait une solution au même titre de l'iode suspect : en faisant agir cette solution sur la même quantité de cochenille que dans le premier cas, on pourra se rendre compte de la valeur de cet iode, d'après la quantité qu'il faut verser pour obtenir la décoloration. Il va sans dire que ces essais doivent s'effectuer à l'aide d'une burette graduée comme celle qu'on emploie dans les essais alcalimétriques. J'ajouterai qu'il est préférable d'agir sur des liqueurs très-étendues ; de cette manière la réaction est très-nette.

Observations sur la quantité et la nature des corps étrangers contenus dans la neige, comme moyens de reconnaître facilement le plus ou moins de pureté de l'air à différentes hauteurs; par M. Boudier, pharmacien de 1re classe.

La grande abondance de neige qui est tombée dans la journée du 8 février dernier, et qui formait sur la terre une couche d'environ $0^m,15$ de hauteur, m'a permis de continuer quelques recherches que j'avais déjà commencées en décem-

bre 1874, époque à laquelle la quantité en était plus considérable encore puisqu'elle atteignait 0m,17 à 0m,20.

Les diverses expériences que j'ai faites avaient principalement pour but de reconnaître si l'on pouvait apprécier par des moyens simples, tels que l'hydrotimétrie, le dosage des matières organiques par une liqueur titrée de permanganate de potasse, la pesée et le microscope, la quantité et la nature des poussières en suspension dans l'air et par conséquent son état de pureté.

La neige que j'ai examinée a été recueillie avec le plus grand soin dans des capsules de porcelaine, dans des localités situées à trois hauteurs différentes : 1° à Enghien, de 50 à 60 mètres d'altitude; 2° à Montmorency, à la hauteur du marché, du parc et du chemin d'Andilly, c'est-à-dire à une élévation moyenne de 120 à 130 mètres; 3° sur le sommet de la colline, au plateau des Champeaux, à 180-190 mètres. J'ai toujours eu soin de récolter la neige dans des endroits découverts, à plus de 50 mètres des grands arbres ou d'habitations pour éviter les poussières grossières qui auraient pu être récoltées. J'ai toujours eu soin aussi, en la recueillant, d'enlever la superficie qui pouvait contenir des corps étrangers tombés postérieurement.

Cette neige, après avoir été fondue à la chaleur des appartements dans une capsule de porcelaine, a donné des liquides couverts d'une pellicule très-sensible, noire, s'attachant aux parois des vases où elle formait un enduit difficilement mouillé par l'eau. Quelques légers flocons nageaient dans les capsules et une très-légère couche, à peine visible, en tapissait le fond. Mais ces impuretés étaient loin d'être en égale quantité, et à la vue seule, on pouvait déjà observer une différence sensible entre les récoltes des différentes régions. La pellicule la plus noire était évidemment sur celle prise à Enghien, à environ 50 mètres d'altitude, et la moins colorée sur la neige recueillie au sommet des Champeaux, à 190 mètres d'élévation.

Les résultats hydrotimétriques obtenus avec ces différentes eaux de neige m'ont donné :

1° Pour Enghien 1°,5 à 2°,3, suivant le plus ou moins de proximité de la ville ou du lac : moyenne 1°,9;

2° Pour Montmorency, suivant que la neige a été prise en plein champ loin des habitations, 0°,5, ou sur un toit, dans une cour, à quelques mètres seulement des murs, 1°,5, soit une moyenne de 1°, c'est-à-dire près de moitié moins qu'à Enghien ;

3° Pour le sommet de la colline, dans la plaine des Champeaux, 0° à 0°,5, moyenne 0°,25, c'est-à-dire quatre fois moins qu'à Montmorency et huit fois moins qu'à Enghien. Cette différence est remarquable, mais s'explique très-bien, non-seulement par la hauteur, mais aussi par le petit nombre d'habitations qui existent sur le plateau, les habitations étant toujours une cause productrice de poussières.

Le dosage des matières organiques au moyen de la liqueur titrée et récemment préparée de permanganate de potasse de M. Monier (1), a été fait sur des eaux de neige filtrées sur des filtres lavés à l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée. J'ai toujours eu soin de ne pas me servir du premier quart des eaux filtrées; j'ai obtenu les résultats suivants :

1° La neige récoltée à Enghien a exigé de 1^{cc},8 à 2^{cc},6 de liqueur d'épreuve pour obtenir la coloration rosée persistante, soit 2^{cc},2 en moyenne, représentant 2^{millig},2 de matières organiques par kilogramme d'eau.

2° La neige recueillie à Montmorency a exigé de 0^{cc},5 à 1 centimètre cube de réactif, soit une moyenne de 0^{cc},75 ou 75 milligrammes par litre. C'est, comme on le voit, à peu près trois fois moins qu'à Enghien.

3° La neige prise sur le sommet des Champeaux a exigé de 0^{cc},8 à 1^{cc},2 de liqueur d'essai. C'est une moyenne de 1 centimètre cube équivalant à 1 milligramme par kilogramme, environ un tiers de plus qu'à Montmorency et un peu plus de deux fois moins qu'à Enghien. Ce résultat s'explique parfaitement par la position des champs où j'ai récolté la neige. De tous côtés entourés de bois, cause productrice puissante, l'air est nécessairement plus chargé de poussières végétales comme le microscope le fait voir parfaitement. Ces poussières cèdent à l'eau de neige, qui les tient en suspension, une partie de leurs principes.

---

(1) V. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIII, p. 180.

Mais ces diverses expériences n'ayant rapport qu'aux substances en solution, j'ai dû rechercher la quantité de particules insolubles. J'ai filtré des poids connus de neige fondue sur de petits filtres exactement desséchés et tarés. Après dessiccation jusqu'à poids constants, j'ai obtenu :

1° Pour Enghien, 2^{milli},5 à 25 milligrammes par kilogramme, soit une moyenne de 13^{milli},75 de poussières desséchées ;

2° Pour Montmorency, j'ai obtenu 1 à 8 milligrammes par kilogramme, soit en moyenne 4^{milli},50 d'impuretés desséchées, à peu près trois fois moins qu'à Enghien ;

3° Pour le sommet des Champeaux, j'ai trouvé en poids 5 à 11 milligrammes ; moyenne, 8 milligrammes par kilogramme, c'est-à-dire près du double qu'à Montmorency et deux tiers de moins qu'à Enghien.

En admettant que chaque degré hydrotimétrique corresponde approximativement à 10 milligrammes de matières solides, comme la remarque en a été faite par MM. Boudet et Boutron et en additionnant ces quantités à celles indiquées par la liqueur titrée de permanganate de potasse et à celles indiquées par la pesée, on arrive à trouver que la neige contient : 1° à Enghien une moyenne de matières étrangères d'environ 34^{milli},95 par kilogramme ; 2° à Montmorency, de 13^{milli},25 ; 3° au sommet de la colline, de 11^{milli},50.

On peut donc conclure de ces chiffres que la pureté de l'air, ou du moins la quantité de poussières qu'il renferme, varie d'une manière très-sensible suivant les hauteurs, même quand elles ne dépassent pas 200 mètres.

Si d'un autre côté on compare encore ces chiffres avec ceux que M. Tissandier (1) a obtenus avec la neige prise sur le sommet des tours de Notre-Dame à Paris, et qui varient de 0^{gr},118 à 0^{gr},016, moyenne 0^{gr},067 par kilogramme, on peut voir que l'air est environ deux fois plus pur à Enghien qu'à Paris, quatre fois plus à Montmorency et six fois plus sur le sommet de la colline ; circonstances très-importantes à connaître au point de vue de l'hygiène, mais qui doivent nécessai-

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXI, p. 186.

rement varier suivant l'intensité des courants atmosphériques.

Quant à la nature même des poussières, le microscope est le seul moyen de les déterminer, et je ne crois pas inutile d'indiquer les observations que j'ai pu faire.

La substance qui se trouve en plus grande quantité et qui fixe de prime abord l'attention, est le noir de fumée. C'est lui qui forme pour une large part la pellicule noire qui se trouve sur la neige fondue.

On trouve toujours intimement mélangés avec cette substance les corpuscules ferrugineux découverts par M. Tissandier (1) et si bien représentés par lui. Je les regarde comme d'origine terrestre contrairement à l'opinion de cet observateur.

Les corps les plus abondants après le noir de fumée sont les substances cryptogamiques : d'abord une algue inférieure, le *Protococcus viridis* que l'on rencontre toujours et dont la quantité est en raison directe de celle des arbres qui existent dans la région et de son plus ou moins d'humidité. Cette petite plante, formée seulement par une cellule remplie de granulations vertes, simple ou divisée par une cloison, vient en abondance extrême sur les écorces de tous les arbres sur lesquels elle forme cette poussière verte que l'on remarque principalement dans les endroits ombragés. Plus il y a d'arbres dans les environs, plus il s'en trouve en suspension dans l'air.

Après cette espèce, on observe les spores d'autres cryptogames et les filaments de mucédinées diverses. Ce sont principalement les espèces épixyles qui y dominent : filaments et spores d'*Helminthosporium*, d'*Alternaria*, de *Torula*, de *Mitrosporium*, de *Fusarium*, de *Penicillium*, d'*Aspergillus*; spores de sphéries diverses, etc. Il serait trop long d'énumérer toutes les semences ou débris de cryptogames qu'on rencontre dans la neige et par conséquent dans l'air.

Après le noir de fumée et les cryptogames, ce que le microscope nous montre en plus grande quantité, ce sont les granules

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXII, p. 331.

de fécule ou d'amidon, puis les débris végétaux, cellules, débris de poils de diverses plantes et d'aigrettes de diverses synanthérées, puis des fibres de chanvre et de coton.

Le règne animal même est représenté. On trouve en assez grande abondance des cellules épithéliales provenant probablement pour la plus grande partie des bandes d'oiseaux qui traversent à chaque instant la campagne, puis des débris d'acariens, poils de divers animaux, débris de barbules de plumes, parcelles de laine et de soie généralement teintes et liées nécessairement à la présence de l'homme comme les fibres de chanvre, de coton et l'indigo.

On peut donc conclure des faits observés que la neige retient une grande quantité des corps étrangers qui sont en suspension dans l'air, et que ces différentes poussières tendent à descendre en raison de la pesanteur dans les couches inférieures si les courants ne sont pas trop puissants; il en résulte qu'elles sont d'autant plus nombreuses que la région est plus basse et les causes productrices plus nombreuses et plus rapprochées.

De la solubilité du carbonate de plomb dans le butyrate neutre d'ammoniaque; par M. Armand Bertrand.

J'emprunte à Frésénius (*Analyse quantitative*, page 890) la détermination du pouvoir dissolvant de certains liquides pour le carbonate de plomb :

50,551 parties d'eau pure dissolvent 1 partie de carbonate de plomb; 23,450 parties d'eau contenant de l'acétate et du carbonate d'ammoniaque ainsi que de l'ammoniaque, dissolvent 1 partie de carbonate de plomb. Le butyrate neutre d'ammoniaque dissout une quantité relativement très considérable de carbonate de plomb ; j'ai fait plusieurs expériences dans le but de déterminer cette solubilité, et voici les résultats auxquels je suis arrivé :

1° 11^{gr},65 de butyrate neutre d'ammoniaque et 0^{gr},60 de carbonate de plomb furent mis en présence et agités dans un flacon bouché, pendant cinq à six minutes à la température du 10° ; après ce laps de temps j'ai filtré ; le carbonate de plomb non

dissous fut pesé, et j'ai eu par différence la quantité pondérale de carbonate de plomb dissous. Tare du filtre, 0,255; poids du filtre + PbO,CO^2 non dissous, 0,734; 0,734—0,255=0,479, poids du carbonate de plomb non dissous; 0,600—0,479=0,121, poids du carbonate de plomb dissous; 11gr,65 de butyrate neutre d'ammoniaque dissolvent donc 0gr,121 de carbonate de plomb.

2° Pour contrôler cette expérience, j'ai précipité par l'hydrogène sulfuré le carbonate de plomb dissous dans le butyrate; voici les résultats de l'analyse : tare du filtre, 0,265; poids du filtre + PbS desséché, 0,379; 0,379—0,265=0,114, poids du sulfure de plomb précipité; transformation du sulfure en carbonate, 0,1254.

Ces deux nombres 0,121 et 0,1254 sont assez rapprochés pour qu'on puisse regarder ces résultats comme exacts.

Il résulte de ces deux expériences qu'à la température de 10° et dans l'espace de cinq à six minutes 100 grammes de butyrate neutre d'ammoniaque dissolvent 1gr,038 de carbonate de plomb.

3° Le temps augmente un peu cette solubilité : 0,60 de carbonate de plomb et 11,65 de butyrate neutre d'ammoniaque furent abandonnés pendant quatre jours dans un flacon bouché, à la température de 10°. On a trouvé que 100 grammes de butyrate neutre d'ammoniaque dissolvent 1gr,536 de carbonate de plomb.

Si l'on avait à sa disposition de grandes quantités de butyrate neutre d'ammoniaque, cette propriété permettrait peut-être d'obtenir des cristaux de carbonate de plomb.

La dissolution du carbonate de plomb dans le butyrate est parfaitement incolore et très-limpide.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Dosages des nitrates et de l'ammoniaque dans l'eau de la Seine, prise le 18 *mars* 1876 *au-dessus du pont d'Austerlitz;* par M. BOUSSINGAULT.

Dans 1 litre d'eau :

	gr.
Ammoniaque.	0,00033 (1)
Acide nitrique.	0,00120, représentant 0gr,0022 de nitrate exprimés en nitrate de potasse.

En 1857, dans de l'eau de Seine puisée au pont d'Austerlitz, on a trouvé dans 1 litre :

	gr.
Ammoniaque.	0,00012
Acide nitrique (moyenne de 11 observations faites à diverses époques de l'année)	0,0056, équivalant à 0,0105 de nitrate de potasse.

Ainsi, dans la crue extraordinaire à laquelle nous assistons, l'eau de Seine, le 18 mars, paraîtrait renfermer notablement plus d'ammoniaque et moins de nitrate que dans les années 1856, 1857 et 1859.

1 litre d'eau de Seine, puisée le 18 mars, tenait 0gr,210 de matière en suspension.

Comme terme de comparaison, je rappellerai que, dans

(1) Dans les nombreuses analyses que j'ai faites du 1er décembre 1852 au 3 avril 1854, j'ai trouvé dans l'eau de Seine prise au pont d'Austerlitz, rive droite, de 0gr,00009 à 0gr,00037 d'ammoniaque pour un litre d'eau. J'ai observé que la proportion d'alcali augmente par les pluies et par la fonte des neiges. L'eau prise au même moment sur la rive gauche a donné dans trois essais, 0gr,00190, 0gr,00085 et 0gr,00132. On se rappelle que la Bièvre s'écoulait alors directement dans la Seine.

Dans dix-sept essais, j'ai trouvé dans un litre d'eau de Seine puisée au pont d'Ivry, de 0gr,118 à 0gr,007 de matières tenues en suspension. La quantité de ces matières était proportionnelle à la hauteur de l'eau.

POGGIALE.

1 litre d'eau du Rhin, prise à Lauterbourg en 1857-1858, j'ai trouvé :

	gr. gr.
Ammoniaque.	0,0002 à 0,0005
Acide nitrique.	0,0011 équivalant à 0,0020 de nitrate de potasse

L'eau de fleuve la plus riche en nitrates qui ait été examinée dans mon laboratoire est celle du Nil, puisée en 1859 et parvenue à Paris dans un parfait état de conservation. Quatre analyses, exécutées avec le concours de M. Barral, ont donné, pour 1 litre : acide nitrique, 0gr,004, équivalant à 0gr,0075 de nitrate de potasse.

D'après les renseignements recueillis sur le débit du Nil par le maréchal duc de Raguse dans son voyage en Égypte, ce fleuve porterait chaque jour à la mer une quantité considérable de salpêtre.

Notre savant confrère, M. Belgrand, pourra nous dire les quantités de nitrate et d'ammoniaque que la Seine charriait pendant la crue actuelle.

Sur la crue de la Seine de février-mars 1876; *réponse à une communication de M. Boussingault ;* par M. BELGRAND.

Le bassin de la Seine contient 19,440 kilomètres carrés de terrains imperméables et 59,210 kilomètres carrés de terrains perméables. Les eaux pluviales ruissellent à la surface des terrains imperméables et produisent toujours le maximum des crues à Paris; les eaux pluviales absorbées par les terrains perméables alimentent de très-nombreuses sources qui éprouvent aussi des crues considérables, surtout dans les terrains oolithiques, mais qui sont un peu retardées et arrivent à Paris quelques jours après le maximum produit par les crues de superficie.

La crue du fleuve est donc soutenue à un niveau élevé pendant plusieurs jours par celle des sources, et si, dans cet intervalle de temps, les affluents éprouvent une seconde croissance, elle produit, à Paris, un nouveau maximum plus élevé que le

premier; une troisième crue, survenue quelques jours après, produit un effet analogue, de sorte que le fleuve peut croître pendant des mois entiers sous l'action de plusieurs crues successives de ses affluents sans qu'on puisse jamais prévoir le moment où cette croissance s'arrêtera. Il en est tout autrement dans les bassins du Rhône, de la Loire et de la Garonne : les crues sont très-habituellement le résultat d'un seul phénomène météorologique, et elles sont beaucoup plus désastreuses que celles du fleuve parisien, parce que, leur durée étant très-courte, leur débit par seconde est énorme.

La crue qui passe en ce moment sous les ponts de Paris a été produite par six crues des affluents, et une septième, actuellement en route (13 mars), la fera monter encore. Chaque crue des affluents fait croître le fleuve à Paris pendant trois à quatre jours, de sorte qu'avec un service télégraphique bien organisé on peut prévenir le maximum d'une crue trois ou quatre jours à l'avance. Nous avons annoncé, M. Lemoine et moi, les montées partielles produites à l'échelle du pont d'Austerlitz par chacune des six dernières crues des affluents, et notamment celle qui aura lieu jeudi prochain, 16 mars courant.

Le fleuve a commencé à croître le 16 février; il marquait alors :

A l'échelle du pont d'Austerlitz.	$0^m,80$
A l'échelle du pont Royal (retenue du barrage de Suresnes).	$1^m,50$

Dans la nuit du 12 au 13 mars il s'est élevé :

Au pont d'Austerlitz, à.	$5^m,90$
Au pont Royal, à.	$6^m,70$

Il est resté à 20 centimètres au-dessous de la crue du 18 octobre 1872, et à $1^m,70$ au-dessous de la crue du 3 janvier 1802, la plus grande du siècle.

Le jeudi 16 mars, d'après nos prévisions (qui se sont réalisées), il doit s'élever :

Au pont d'Austerlitz, à.	$6^m,50$

et dépassera de $0^m,40$ la crue de 1872. Ce sera un phénomène véritablement désastreux.

Deuxième communication. — D'après ce que vient de dire M. Boussingault, l'eau de la crue de la Seine, qui s'écoule en ce moment, contenait par mètre cube, le 18 mars courant :

Ammoniaque.	0gr,33
Acide nitrique.	1 ,20

Voici le renseignement complémentaire qu'il veut bien me demander.

M. l'inspecteur général Poirée a donné les débits de la Seine correspondant aux niveaux observés à l'échelle du pont de la Tournelle. En appliquant ces données à la crue actuelle, la Seine débitait le 18 mars :

Par seconde.	1661mc.
Ou par 24 heures.	143510400mc.

Elle a donc entraîné à la mer le 18 mars :

Un poids d'ammoniaque qu'on peut évaluer à.	143510400 × 0gr,33 = 47358kg.
Et un poids d'acide nitrique de.	143510400 × 1gr,20 = 182212kg

La crue de 1876 est par sa hauteur la troisième du siècle.

La crue du 3 janvier 1802 a atteint, à l'échelle du pont de la Tournelle, la cote.	7m,45
Celle du 2 mars 1807.	6m,70
Celle du 17 mars 1876.	6m,69
Vient ensuite celle du 10 octobre 1836.	6m,40
La crue du 18 octobre 1872 est restée bien au-dessous de ces niveaux, elle n'a pas dépassé la cote.	5m,95

M. Poirée a calculé la portée par seconde de la crue du 26 décembre 1740, qui par sa hauteur est la deuxième de celles que nous connaissons. Elle a atteint, au pont de la Tournelle, la cote de 7m,91, suivant cet ingénieur, et débitait par seconde à cette hauteur. 2110mc

Dans ses plus basses eaux, la portée de la Seine tombe par seconde à. 40mc

Le rapport entre ces deux nombres est 52. La Seine, dans ses plus grandes crues, débite 52 fois plus d'eau qu'à l'étiage.

Remarques à propos de la découverte du gallium ;
par M. D. MENDELEEFF.

En 1869, j'ai énoncé la loi suivante, dite *périodique :* « *Les propriétés des corps simples, la constitution de leurs combinaisons, ainsi que les propriétés de ces dernières, sont des fonctions périodiques des poids atomiques des éléments.* » Parmi les différentes applications de cette loi, je citerai seulement les suivantes :

1° Cette loi constitue la base du système complet des éléments ; ce système se compose de huit groupes.

2° La loi périodique exige le changement des poids atomiques de quelques métaux, encore insuffisamment étudiés, tels que l'indium, l'uranium, le cérium, le thorium, l'erbium et le didyme.

3° La loi périodique indique les lacunes qui existent encore dans le système des éléments connus, et permet de prévoir les propriétés des éléments inconnus, ainsi que celles de leurs combinaisons. J'ai nommé ces éléments à découvrir *ékaaluminium* El. et *ékasilicium* Es., et j'en ai indiqué d'avance les propriétés.

M. Lecoq de Boisbaudran, en appliquant sa nouvelle méthode d'analyse spectrale, vient d'annoncer la présence, dans la blende de Pierrefitte (Pyrénées), d'un nouveau métal qu'il a nommé *gallium.* La manière dont il a été découvert, le procédé de séparation (précipitation par H^2S avant Zn) et quelques propriétés décrites (précipitation par $BaCO^3$, solubilité de l'hydrate dans l'ammoniaque, degré de volatilité, etc.) font présumer que ce nouveau métal n'est que l'ékaaluminium. Si les recherches ultérieures confirment l'identité des propriétés que j'ai indiquées dans mon mémoire pour l'ékaaluminium avec celles du gallium, ce sera un exemple instructif de l'utilité de la loi périodique.

On doit espérer que la découverte de l'ékasilicium Es $= 72$ (EsO^2), dont les propriétés présumées sont décrites dans le

Journal de Liebig (suppl., Bd VIII, p. 171), ne tardera pas à être réalisée. On doit le chercher, avant tout, près de l'arsenic et du titane.

Action du chlorure de chaux sur le chlorhydrate d'éthylamine; par M. Tscherniak. — Lorsqu'on fait agir 4 ou 5 parties de chlorure de chaux sur 1 partie de chlorhydrate d'éthylamine, on obtient une huile très-peu stable qui commence à se décomposer à la température ordinaire. Le liquide lavé et seché, abandonné à lui-même pendant quelques jours, se remplit d'une belle cristallisation, représentant un mélange des sels d'une ou de plusieurs bases organiques. Ces cristaux paraissent formés principalement d'hypochlorite d'éthylamine et de dichloréthylamine.

En chauffant le produit brut dans un appareil à reflux, la décomposition devient très-rapide et énergique et peut même aller jusqu'à l'explosion, si l'on ne plonge pas de temps en temps la fiole dans de l'eau froide. Il se dégage une grande quantité d'un gaz ayant une forte odeur de chlore.

Après avoir arrêté la décomposition, en refroidissant assez fortement, le produit se sépare en deux couches dont la supérieure ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux furent séparés de la couche huileuse en traitant le produit par l'eau, puis en évaporant la solution au bain-marie. Ces cristaux, soumis à l'analyse, ont donné 37,10 p. 100 de chlore au lieu de 36,41 p. 100 exigés par la formule $AzH^2C^2H^5ClOH$ (hypochlorite d'éthylamine). Cet hypochlorite se décompose à une température élevée en $Az + Cl + H^2O + C^2H^6$.

C'est probablement le chlore libre qui décompose la dichloréthylamine.

Les fractions bouillant plus bas que cette dernière substance paraissent être des mélanges de chloroforme et de dichloréthylamine, comme il résulte des analyses.

L'auteur a préparé la dichloréthylamine en distillant 100 grammes de chlorhydrate d'éthylamine par portions de 25 grammes avec 250 grammes de chlorure de chaux dilué

dans l'eau. Le produit des quatre premières distillations est distillé encore avec 250 grammes de chlorure de chaux. L'huile qu'on obtient est lavée avec de l'eau et agitée avec de l'acide sulfurique à 50 p. 100, puis avec une solution de soude très-étendue, ensuite avec de l'eau pure, enfin séchée sur du chlorure de calcium et fractionnée. Le liquide qui passe à 88-89° représente la dichloréthylamine pure $C^4H^5Cl^2Az$, dans laquelle 2 atomes de chlore ont remplacé 2 atomes d'hydrogène de l'éthylamine C^4H^7Az.

La dichloréthylamine est une huile d'une couleur jaune d'or qui lui est particulière, très-réfringente, d'une odeur très-piquante rappelant celle de l'acide hypochloreux, bouillant de 88 à 89°, d'une densité égale à 1,230 à 15°.

Sur un nouveau propylène chloré; par M. REBOUL. — M. Reboul a montré dans une note précédente qu'en agissant sur l'aldéhyde propylique normale, C^3H^6O, dérivée de l'alcool propylique de fermentation, le perchlorure de phosphore donne un chlorure de propylène $C^3H^6Cl^2$, qu'il a désigné sous le nom de *chlorure de propylidène*. En perdant HCl par la potasse alcoolique, ce chlorure fournit un propylène chloré C^3H^5Cl.

Le chlorure de propylidène $C^3H^6Cl^2$ est un liquide bouillant de 83 à 87°, d'une densité 1,143. Le propylène chloré C^3H^5Cl bout à 33-35°. Refroidi à 15°, il se combine avec le brome et se transforme en un bibromure $C^3H^5ClBr^2$ bouillant à 177°.

Sur la sulfophénylurée; par M. CLERMONT. — Pour préparer la sulfophénylurée, on dissout dans l'eau 1 molécule de chlorhydrate de phénylamine et 1 molécule de sulfocyanure d'ammonium et l'on chauffe au bain-marie dans une capsule en porcelaine pendant quelques heures; la solution se trouble peu à peu et laisse déposer de la sulfophénylurée. Après avoir évaporé à siccité et chauffé encore pendant quelques heures, la masse devenue sèche, on reprend par l'eau, et on lave afin d'enlever les sels solubles dans l'eau. Le résidu est dissous dans l'alcool bouillant et, par le refroidissement, on obtient des cris-

taux de sulfophénylurée. L'équation suivante rend compte de la formation de la sulfophénylurée :

$$C^6H^7Az,HCl + CAz,AzH^4S = CS,AzH^2,AzH,C^6H^5 + AzH^4Cl.$$

La sulfophénylurée fond à 154°; elle est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. Chauffée en vase clos avec un excès d'ammoniaque, celle-ci déplace la phénylamine et donne naissance à des sulfocyanures d'ammonium. L'acide chlorhydrique à la température de 120° décompose la sulfophénylurée et produit $CO^2 + H^2S + AzH^4Cl + C^6H^7Az, HCl$.

Sur l'influence que la terre végétale exerce sur la nitrification des substances azotées d'origine organique, employées comme engrais; par M. Boussingault. — Les substances azotées, quand elles sont disséminées dans des mélanges terreux analogues à ceux qui constituent la terre végétale, donnent lieu à une production de nitrates. Dans tous les cas, la nitrification est lente; elle n'a lieu qu'autant qu'il y a présence d'oxygène et une humectation convenable. Des recherches antérieures ont établi que l'azote gazeux de l'atmosphère ne concourt pas directement à la formation des composés nitrés.

M. Boussingault a étudié comparativement l'influence de la terre végétale et celle de ses éléments minéraux, le sable et la craie, sur la nitrification des substances organiques azotées. Le mélange était introduit dans un flacon en communication avec l'atmosphère par un tube étroit, après avoir été légèrement humecté. Les flacons ont été conservés pendant cinq ans. Dans un des flacons on avait mis de la terre végétale argilo-siliceuse renfermant moins de 0,02 de calcaire, et dans un autre flacon on avait mis de la même terre sans aucune addition.

M. Boussingault a constaté par de nombreuses analyses que, dans le sable, les substances organiques auxquelles il servait d'excipient n'ont fourni que des traces d'acide nitrique et d'ammoniaque; il en a été de même avec la craie.

C'est dans la terre végétale, déjà nitrifiable spontanément, que toutes les matières organiques azotées ont développé le plus d'acide nitrique et le moins d'ammoniaque. 100 de ma-

tières azotées ont donné, en moyenne, 21, 61 d'acide nitrique.

100 grammes de la terre mise en expérience n'ont produit, en cinq années, que 0gr,11 d'acide nitrique, mais en incorporant à 100 grammes de la même terre 1 gramme de sang désséché, on a eu 0gr,50 d'acide nitrique. C'est donc à l'influence de la terre végétale qu'est due, pour la plus grande partie, l'oxydation de l'azote, puisque dans le sable et dans la craie, le sang n'a fourni que des traces de nitrates.

Action de l'oxygène électrolytique sur la glycérine. Aldéhyde glycérique; par M. Renard. — Le procédé, employé par l'auteur, consiste à électrolyser pendant quarante-huit heures à l'aide de deux lames de platine, reliées aux deux pôles d'une pile de Bunsen, de la glycérine étendue des deux tiers environ de son volume d'eau acidulée au dixième d'acide sulfurique. Il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif et un mélange d'oxygène, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique au pôle positif. On sature la liqueur par du carbonate de chaux, on filtre et l'on soumet le liquide filtré à la distillation. Le produit distillé, abandonné à l'évaporation spontanée sous des cloches en présence de l'acide sulfurique, laisse un résidu blanc et amorphe d'*aldéhyde glycérique*, $C^3H^6O^3$.

Ce produit est peu soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 71-72°, entre en ébullition à 130-135°, et se sublime. Les agents oxydants le transforment en acides formique ou acétique : en présence du noir de platine, il s'oxyde violemment, et le mélange prend feu.

La solution d'aldéhyde glycérique soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, à la température de 60 à 80°, donne, par le refroidissement, un précipité gélatineux d'aldéhyde sulfurée $(C^3H^6S^2O)^2\,H^2O$. Ce composé présente l'aspect de la cire. Il se ramollit, fond à 80 ou 82° et entre en ébullition à 180-185°. Il est soluble dans l'eau à chaud, peu soluble à froid, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Traitée par l'ammoniaque, la solution d'aldéhyde glycérique donne, par l'évaporation, des cristaux qui ont pour formule $C^3H^6Az^2$.

Le résidu de la distillation de la glycérine oxydée, d'où l'on a séparé l'aldéhyde glycérique, contient du formiate, de l'acétate et du glycérate de chaux. Ce résidu renferme également un glucose, trés-soluble dans l'eau et l'alcool, et qui, chauffé à 80 ou 100°, noircit fortement, en répandant une odeur de caramel. Sous l'influence de l'acide azotique, ce glucose fournit de l'acide oxalique; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, ainsi que la liqueur cupropotassique, et il ne paraît pas susceptible de fermentation. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur un nouveau densimètre; par M. PAQUET. — Cet instrument tient à la fois de l'aréomètre de Nicholson et de celui de Baumé. Il est destiné à donner la densité des corps solides dont on peut avoir des fragments de faible volume, et cela sans employer ni poids ni balance et par simple immersion dans l'eau. Voici la description qu'en donne son auteur :

Cet instrument a la forme d'un aréomètre de Baumé, à renflement en poire allongée, portant une tige (d'environ 1/2 centimètre carré de section et 15 centimètres de longueur) qui est surmontée d'un tube plus large fermé inférieurement et divisé en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube; le 0 est placé au niveau du deuxième centimètre cube, et l'instrument est lesté de telle sorte qu'il s'enfonce dans l'eau jusqu'à l'origine inférieure de la tige, lorsque le tube est rempli d'eau jusqu'au 0 du tube large et renferme par suite 2 centimètres cubes de ce liquide. La tige porte également une graduation dont le 0 est à l'origine inférieure, et dont les autres divisions s'obtiennent ainsi : le densimètre devant servir pour des poids inférieurs à 6 grammes, par exemple, on met dans le tube supérieur, contenant de l'eau jusqu'au 0, un poids de 6 grammes, ou bien on ajoute 6 centimètres cubes d'eau; il s'enfoncera jusqu'à une certaine hauteur où l'on inscrit 60; on partage la distance de 0 à 60 en 60 parties égales (si le tube est calibré),

et chacune correspond à 1 décigramme; on prolonge les divisions au-dessus, s'il y a lieu.

Pour déterminer une densité avec cet instrument, on verse dans le tube large 2 centimètres cubes d'eau; elle s'élève jusqu'à 0; on le plonge dans l'eau, il affleure au 0. On introduit le corps dans le tube supérieur, ce qui force le niveau du liquide contenu dans ce tube à s'élever jusqu'à la division 3, par exemple; le volume du corps est donc 3 centimètres cubes. L'instrument s'enfonce dans l'eau jusqu'à une certaine division de la tige, 55 par exemple : le poids ajouté est 55 décigrammes ou $5^{gr},5$. La densité est donc $\frac{5,5}{3}$.

Ce densimètre peut aussi servir pour les densités des liquides; on opère alors à peu près comme avec celui de Rousseau.

(*Bull. Soc. chim.*)

Sur la préparation des écussons et épithèmes; par M. PRULIÈRES. — Lorsqu'on prépare des écussons avec l'emplâtre de Vigo sur de la peau, il est facile d'éviter de faire traverser la masse emplastique; mais quand on doit étendre l'emplâtre sur un tissu aussi mince et aussi flexible que l'est le taffetas, la chose devient plus difficile, quelque habitude que l'on ait.

Voici le moyen qui a réussi à M. Prulières, et qui lui a donné un bon résultat:

Sur une feuille de papier blanc et de la façon ordinaire, on fait l'emplâtre de la grandeur demandée, puis on applique dessus le taffetas en le collant avec soin; après avoir égalisé l'écusson avec une fiole cylindrique, on tamponne la feuille de papier avec un peu de ouate imprégnée légèrement de benzine. La feuille de papier se détache alors très-aisément en abandonnant sur le tissu un emplâtre parfaitement uni.

Ce moyen très-simple et très-commode peut s'étendre à toutes sortes d'écussons et d'épithèmes, à toutes sortes de masses emplastiques, en employant des dissolvants appropriés comme la benzine, l'éther, l'essence de térébenthine, l'eau bouillante, etc.,

et même sur du papier joseph, sans faire tache. Ces emplâtres sont partout d'une égale épaisseur, ce qu'on obtient difficilement par les procédés ordinaires.

Sur les crayons de sulfate de cuivre ; par M. SCHOULL. — Bien des moyens ont été indiqués pour préparer les crayons de sulfate de cuivre; voici celui qui est donné par M. Schoull. On réduit le sulfate de cuivre en poudre grossière ; on le met dans une capsule en porcelaine et on le chauffe à environ 150°. Le sulfate de cuivre, perdant alors près de 4 1/2 équivalents de son eau de cristallisation, s'effleurit. On cesse de le chauffer, et lorsqu'il est à peu près refroidi, on le réduit en poudre fine et l'on y incorpore de l'eau petit à petit, en opérant le mélange à l'aide d'un pilon. A ce moment, le sulfate de cuivre s'échauffe en absorbant l'eau de cristallisation qu'il a perdue par la chaleur. Au bout de peu de temps, lorsque le mélange a été bien travaillé, il se forme une masse de consistance pilulaire, pouvant être maniée à volonté et que l'on roule en cylindre d'une épaisseur de 7 millimètres. Il suffit de laisser sécher ces cylindres dans un endroit sec jusqu'à ce qu'ils aient acquis la dureté voulue.

Si la quantité d'eau ajoutée pour rendre au sulfate de cuivre son eau de cristallisation était trop considérable, il faudrait ajouter un peu de sulfate de cuivre effleuri, préalablement pulvérisé, pour lui donner la consistance nécessaire. Réciproquement, si la masse était trop dure pour être roulée, ou si elle se fendillait en la roulant, on n'aurait qu'à y ajouter une faible quantité d'eau.

(*Union pharm.*)

Sur la recherche de l'acide benzoïque dans l'urine à l'état normal ; par M. J. DAVID. — M. David a retiré de l'acide benzoïque d'une urine à l'état normal par le procédé suivant. Les urines fraîches de chaque jour ont été évaporées dans le vide, à consistance sirupeuse, et soumises ensuite à l'action de l'alcool concentré qui dissout l'urée et les matières extractives solubles dans l'alcool, laissant indissous l'acide

urique et les sels. La solution alcoolique a ensuite été évaporée, et le résidu traité par l'éther n'a séparé qu'une fort petite quantité d'une matière très-acide au papier bleu de tournesol. Quel acide soluble pouvait se trouver dans l'urine? M. David a évaporé la liqueur éthérée qui a donné un résidu fort peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, cristallisant par le refroidissement. Cette matière acide, purifiée par ce mode facile de cristallisation, a été examinée attentivement, et il a été reconnu qu'elle était formée par l'acide benzoïque. Elle possédait un point de fusion de 120°, était soluble dans 25 p. 100 d'eau bouillante et dans 200 p. 100 d'eau froide, et formait des sels de plomb et de baryte insolubles.

Conservation des préparations médicinales par l'air filtré; par M. ALMEN, d'Upsal. — M. le professeur Almen a combiné la méthode d'Appert avec l'emploi d'un bouchon de coton, pour la conservation, pendant plusieurs années, d'infusions, de décoctions et d'autres préparations facilement altérables dans les conditions ordinaires. La préparation à conserver, renfermée dans une bouteille, est chauffée jusqu'à l'ébullition et bouchée avec un tampon de coton. Si tout le contenu de la bouteille ne doit pas être employé en une seule fois, le tampon de coton est remplacé par un liége, à travers lequel passe d'abord un tube court rempli de duvet de coton légèrement tassé, et dont l'extrémité inférieure est étirée en pointe, et puis un siphon dont la longue branche est munie d'un tube de caoutchouc et d'un ressort compresseur. Cette disposition est naturellement adaptée à la bouteille pendant le chauffage. Comme ce liquide est tiré du fond de la bouteille, l'air qui rentre filtre à travers le coton. Les bouteilles avaient été préalablement lavées à l'eau bouillante, puisque l'eau froide contient des germes, de la présence desquels dépendent la fermentation et la putréfaction.

Lavement antidiarrhéique du Dr Bourdon.

Ipécacuanha pulvérisé	10	grammes.
Eau commune	120	—

On fait bouillir, on décante, on verse de nouveau 120 grammes d'eau sur la même poudre; on fait bouillir, on décante, on répète une troisième fois l'opération. On réunit les liqueurs de manière à obtenir un volume de 200 à 250 grammes, qui sera administré en lavement en une seule fois.

Glycéré antihémorrhoïdal; par le Dr Delioux de Savignac.

Extrait de belladone	4	grammes.
Safran pulvérisé	4	—
Acétate de plomb	2	—
Glycéré d'amidon	40	—

pour un mélange avec lequel on fera des onctions sur les tumeurs hémorrhoïdales douloureuses. T. G.

SÉANCE ANNUELLE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS.

La Société de pharmacie de Paris a tenu sa séance annuelle le mercredi 19 avril, à deux heures, à l'École supérieure de pharmacie. Après une allocution de M. Coulier, président, on a entendu :

1° Le compte rendu des travaux de la Société, pendant l'année 1875, par M. Wurtz, secrétaire annuel;

2° Une communication de M. Bussy, président honoraire de la Société;

3° Des considérations générales sur la distribution géographique des principaux produits de la matière médicale, par M. le professeur Planchon;

4° Un rapport sur le prix des thèses de 1875, par M. F. Vigier, membre de la Société.

M. Giraud a obtenu le prix des thèses et M. Cazeneuve une mention très-honorable.

Projet d'une Union scientifique des pharmaciens de France;
par M. Bussy.

Messieurs,

Le rapport que vous venez d'entendre témoigne que le zèle des membres de la Société ne s'est point ralenti dans la période dont il vous a été rendu compte.

Vous aurez pu remarquer aussi, et avec une égale satisfaction, que le nombre de nos correspondants s'est accru. Nous avons reçu d'eux de fréquentes et d'importantes communications qui ont contribué beaucoup à l'intérêt de nos séances mensuelles. Cette tendance de nos confrères à prendre part à nos travaux mérite de vous être signalée; nous devons faire tous nos efforts pour l'encourager et pour resserrer les liens qui unissent tous les travailleurs animés du désir de concourir au perfectionnement de la pharmacie et aux progrès des sciences qui lui servent de base.

Tous les pharmaciens ne sont pas également absorbés par les soins de leur officine : il en est beaucoup qui, en dehors de l'exercice actif de la profession, dans les loisirs de la retraite, dans l'enseignement de nos écoles, dans le service des hôpitaux, ont conservé le goût de la science pure et le désir de la cultiver; ce sont ces éléments de travail et de progrès qu'il serait utile de réunir et de mettre en œuvre.

Déjà la Société de pharmacie a fait une première tentative dans ce but. En fixant sa séance annuelle au 19 avril, la Société a voulu la faire coïncider avec la réunion, à Paris, des sociétés savantes, dans l'intention de se mettre directement en rapport avec ceux de nos confrères qui viennent assister à cette sorte de Congrès scientifique.

Je vous propose aujourd'hui, Messieurs, de faire un pas de plus dans cette voie de rapprochement, — un pas décisif, — et

de constituer, par l'initiative de la Société de pharmacie, l'Union scientifique des pharmaciens de France.

Il n'est plus nécessaire aujourd'hui de s'attacher à prouver que la cause la plus puissante du progrès, en toutes choses, est la communication fréquente et rapide des idées.

Mais s'il est une circonstance où cet échange des idées, cette mise en commun des travaux, soit désirable et promette d'utiles résultats, c'est certainement en ce qui concerne la pharmacie.

Disséminés, par la nature de leur profession, sur tous les points du territoire et jusque dans les plus petites localités, les pharmaciens n'ont aucune occasion de se réunir.

L'isolement dans lequel ils sont tenus éteint chez les mieux disposés toute espèce d'émulation, toute aspiration scientifique.

Combien de jeunes pharmaciens, sortis de nos écoles riches de savoir et pleins du désir de se tenir au courant des sciences afférentes à leur profession, ont vu leur ardeur s'éteindre et leurs projets s'évanouir, faute d'un centre scientifique où ils auraient pu trouver un patronage bienveillant et une direction éclairée !

Que de travaux, ébauchés dans la solitude du laboratoire, qui pourraient être conduits à bonne fin si les auteurs avaient la certitude de trouver, à une époque prévue, une assemblée intéressée à les connaître et compétente pour les juger !

Sans sortir du cercle de la pharmacie pratique, nous voyons chaque jour des composés nouveaux : des alcaloïdes énergiques, des anesthésiques puissants, passer du laboratoire du chimiste dans le domaine de la thérapeutique, et sur lesquels il importe au pharmacien d'être très-exactement renseigné, autant au point de vue de leur préparation que pour satisfaire aux questions qui peuvent lui être adressées sur l'action et le mode d'emploi de ces produits. Ces renseignements, le pharmacien les chercherait en vain dans les publications, presque toujours incomplètes et trop souvent intéressées, qui accompagnent chaque production nouvelle.

Quel moyen plus propre à l'éclairer qu'un rapport, qui serait fait et discuté devant une assemblée compétente, sous les seules

inspirations de la science, dans le but unique de connaître la vérité, et qui pourrait être répandu, par la voie de la presse, partout où il y aurait intérêt à ce qu'il fût connu ?

C'est ce centre de lumière et d'émulation, cet auditoire attentif et compétent, que nous voudrions pouvoir organiser, à Paris, sous le titre d'Union scientifique des pharmaciens de France.

L'union aurait une réunion, annuelle et spéciale, provoquée par la Société de pharmacie de Paris, à laquelle seraient convoqués les correspondants de la Société et tous les pharmaciens qui auraient adhéré à l'Union, c'est-à-dire les pharmaciens qui, après avoir adressé une demande avec l'exposé de leurs titres, rempliraient les conditions qui seront fixées par le règlement à intervenir.

L'Union s'occuperait *exclusivement* de travaux et de questions scientifiques.

Le président de la réunion serait pris parmi les membres présents et nommés par eux à la majorité des suffrages.

Dans l'intervalle des sessions, le bureau de la Société de pharmacie constituerait le bureau de l'Union et donnerait, à ce titre, aux affaires en instance, la suite qu'elles comportent ; il veillerait à l'exécution des décisions de l'assemblée, à la publication des travaux, et correspondrait avec les membres.

Il existe déjà, nous ne l'ignorons pas, il existe surtout dans quelques grands centres de population, des sociétés qui, sous des dénominations diverses et avec des buts différents, offrent, aux pharmaciens laborieux, l'occasion de se réunir et de faire connaître le résultat de leurs recherches.

Nous sommes loin de méconnaître les services que rendent ces sociétés, et en particulier la Société de pharmacie de Paris ; mais combien de pharmaciens ne se rattachent à aucune d'elles, soit en raison de l'éloignement, des difficultés de déplacement et, il faut bien le dire aussi, en raison des rivalités qui résultent trop souvent de l'exercice de la profession dans les mêmes localités !

Paris, au contraire, n'est pas seulement un grand centre scientifique, il est, dans l'état actuel de nos communications, la ville la plus facilement accessible, la plus rapprochée de

chaque département, la plus largement ouverte à une attrayante confraternité, et à tous les travailleurs sans acception d'origine.

Sachons profiter de ses avantages dans l'intérêt de nos relations scientifiques et de notre instruction professionnelle.

Les études scientifiques ne doivent pas être considérées comme une agréable occupation, réservée exclusivement aux pharmaciens vivant en dehors de l'officine : ces études s'imposent dans une certaine mesure, même au pharmacien exerçant. S'il n'est pas tenu à être savant dans le sens absolu du mot, il doit au moins être toujours au courant du mouvement scientifique, et particulièrement des progrès incessants de la chimie, sous peine de déchoir et de se trouver, au bout d'un petit nombre d'années, insuffisant même pour le service de sa clientèle.

On a pu dire avec raison que la pharmacie a été le berceau de la chimie, mais on ne saurait méconnaître qu'elle s'est singulièrement émancipée : la maison maternelle ne suffit plus à la contenir aujourd'hui ; c'est à nous de la suivre dans l'essor glorieux qu'elle a pris, si nous voulons rester dignes de l'honneur de lui avoir donné naissance.

Si la Société jugeait utile de prendre en considération le projet dont je viens de lui soumettre sommairement les bases, je la prierais de le renvoyer à l'examen d'une commission qui serait chargée de rédiger un règlement pour préparer son exécution dans les conditions les plus convenables.

REVUE MÉDICALE.

Contributions à la connaissance des effets de la laudanine; par le professeur Falck (1). — La laudanine est un alcaloïde de l'opium qui a été décrit pour la première fois par O. Hesse, en 1870 (*Journal de pharmacie et de chimie*).

La formule de ce corps est $C_{20}H_{25}AzO_4$; il se dissout faci-

(1) *Deutsche Klinik.* — *Revue des sciences médicales.*

lement dans l'alcool bouillant, le chloroforme et la benzine, lorsqu'il est cristallisé et purifié, tandis qu'à l'état amorphe il est plus soluble dans l'éther. Une des principales combinaisons de ce corps avec les acides, c'est le chlorhydrate de laudanine; c'est avec ce sel que l'auteur a fait ses expériences.

Falck a fait des injections sous-cutanées de chlorhydrate de laudanine sur 24 animaux, dont 1 chien, 6 chats et 17 lapins. La dose absolue la plus forte a été de 30 centigrammes chez le chien, tandis que la dose relative la plus forte était de 15 centigrammes par kilogramme du poids du corps. Après des accidents convulsifs plus ou moins prononcés, généralement accompagnés d'un tremblement de tout le corps, de dilatation pupillaire et d'évacuations alvines ou urinaires, l'animal succombait au bout d'un temps variable. La rapidité de la mort n'a pas toujours été en rapport avec la dose. Trois animaux, des lapins, ont survécu à l'intoxication; la dose qui leur avait été administrée était inférieure à 0gr,0225 par kilogramme du poids de l'animal. Au-dessous de 0gr,025 par kilogramme de poids du corps, la laudanine paraît toujours mortelle, aussi bien chez le chien et le chat que chez le lapin.

Il résulte des expériences comparatives entreprises par l'auteur que la laudanine est inférieure, comme pouvoir toxique, à la thébaïne, dont la dose léthale minimum est de 0gr,015 par kilogramme du poids de l'animal.

Voici d'ailleurs un tableau comparatif des principaux alcaloïdes de l'opium et de la strychnine, au point de vue de la dose minimum relative au poids du corps chez le lapin :

	gr.			
Strychnine.	0,0006	par kilogramme	du poids	du corps.
Thébaïne.	0,0120	—	—	—
Laudanine.	0,0250	—	—	—
Codéine..	0,0940	—	—	—
Hydrocotarnine.. .	0,1600	—	—	—
Morphine.	0,7200	—	—	—

Les phénomènes produits par l'injection de laudanine sont divisés en deux périodes : la période prodromale et la période convulsive. La première période est toujours la plus longue;

dans 9 cas, elle a dépassé 90 p. 100 de la durée totale, et dans 4 cas elle a dépassé 80 p. 100.

Chez les trois animaux qui ont reçu des doses trop faibles pour amener la mort, on a constaté d'abord une accélération des mouvements respiratoires ; puis, la dose ayant augmenté, cette accélération amena de l'anhélation ; les oreilles s'injectèrent, et l'animal éprouva un tremblement et des secousses convulsives. Ces symptômes sont analogues aux effets de la strychnine.

Chez les animaux qui ont succombé, la première période se composait de gêne respiratoire, mouvement de la langue, flux salivaire, augmentation de la soif, excrétion urinaire et, plus souvent, évacuations alvines, dilatation et parfois contraction des pupilles et injection des oreilles. Un seul animal a présenté du trismus ; la plupart avaient des tremblements convulsifs et des soubresauts.

Dans la deuxième période, on observe des convulsions tétaniques sous toutes les formes ; la respiration est de plus en plus gênée, mais elle reprend le rhythme normal lorsque la mort ne survient pas par asphyxie. Puis les muscles tombent dans le relâchement, de manière à produire la mort apparente, qui est suivie de près par la mort réelle. La principale action de la laudanine paraît s'exercer sur les centres nerveux, et principalement sur les centres respiratoires, comme le font la strychnine et la brucine.

Note pour servir à l'histoire des accidents toxiques produits par l'arsenic dans les fabriques de couleurs d'aniline; par M. C. Méhu. — La fabrication des couleurs d'aniline, et plus particulièrement celle de la fuchsine ou chlorhydrate de rosaniline au moyen de l'acide arsénique, a donné lieu à de fréquents accidents toxiques. Quatre ouvriers d'une des fabriques de Saint-Denis sont entrés à l'hôpital Necker depuis le commencement de l'année 1876 ; leur surface cutanée et leurs vêtements sont, à des degrés divers, imprégnés d'une matière rouge douée d'un grand pouvoir colorant, soluble

dans l'eau bouillante, laissant par évaporation un résidu offrant quelques reflets verts, et que les acides minéraux et le monosulfure de sodium décolorent presque complétement.

L'un de ces ouvriers (Ch. Michel, 56 ans, nº d'entrée 991) a surtout un aspect des plus misérables, cas assez fréquent dans les industries où l'on manipule les substances dangereuses ou infectes, les composés plombiques, mercuriels ou arsenicaux, la vidange. J'ai traité tout d'abord par l'eau distillée bouillante ses deux chaussons de laine, ou plutôt leurs lambeaux; le liquide, d'un rouge intense, a été évaporé, puis traité par l'acide sulfurique pur; le résidu charbonneux a été arrosé, à chaud, de quelques gouttes d'acide azotique pur; enfin je l'ai repris par l'eau distillée bouillante. La liqueur incolore filtrée donnait dans l'appareil de Marsh un dégagement d'hydrogène arsénié caractérisé par une flamme bleuâtre et par d'abondantes vapeurs blanches d'acide arsénieux, par de nombreuses taches miroitantes d'arsenic, par plusieurs anneaux arsenicaux que j'ai produits avec une extrême facilité, enfin par la réduction rapide de la solution d'azotate d'argent, etc. D'une partie du liquide acide mise en réserve j'ai retiré, par une addition de monosulfure de sodium, 65 centigrammes de sulfure jaune d'arsenic sec, entièrement soluble dans l'ammoniaque, et par conséquent exempt de soufre.

D'autre part, j'ai traité ensemble par l'eau bouillante additionnée de 25 grammes de bicarbonate de soude le gilet, le pantalon et le caleçon, tous les trois dans le plus pitoyable état; l'addition du sel alcalin a eu pour but de faciliter la solution du composé arsenical. Le liquide, d'un rouge intense, a été évaporé; l'extrait a été carbonisé par un excès d'acide sulfurique, et le charbon traité par quelques gouttes d'acide azotique pur; enfin j'ai repris le résidu et introduit le liquide filtré dans un appareil de Marsh fonctionnant à blanc et ne donnant pas de tache arsenicale. Dès l'arrivée des premières gouttes de liquide, l'hydrogène enflammé a pris une teinte bleuâtre et donné des taches nombreuses sur la porcelaine; j'ai pu produire aisément plusieurs anneaux d'arsenic à vif éclat métallique. De la partie du liquide acide mise en réserve j'ai obtenu par le monosulfure de sodium 1gr,35 de sulfure jaune d'arsenic, entièrement so-

luble dans l'ammoniaque, mais retenant quelques traces de sulfures métalliques (Fe, Sn).

Enfin 5^{gr},50 de cheveux coupés dix-huit jours après l'entrée du patient à l'hôpital, et dont la coloration rouge grenat était des plus manifestes, ont également fourni un anneau arsenical considérable.

Il est à peine besoin que je mentionne que je me suis servi, dans mes expériences, de réactifs purs, non arsenicaux.

Des obstacles de diverses natures m'ont empêché de procéder à un dosage rigoureux de la quantité totale d'arsenic fixée dans les vêtements de cet ouvrier ; mais je crois pouvoir déduire de mes expériences que les composés arsenicaux que j'aurais pu en extraire correspondent à un poids total d'environ 5 grammes d'arsenic métallique.

Je laisse de côté la question des lésions pathologiques, que MM. les docteurs Delpech et Laboulbène étudient en ce moment.

Recherches sur les étamages plombifères et plus spécialement sur ceux destinés à la marine; par MM. J. Girardin, *directeur de l'École des sciences de Rouen;* A. Rivière, *professeur de physique à la même école;* et J. Cloüet, *professeur à l'École de médecine et de pharmacie.*

Le 27 mars 1874, le navire *le Caldera*, capitaine Lehuby, quittait le port du Havre pour se rendre à Buenos-Ayres, ayant à son bord dix-sept hommes d'équipage, y compris les officiers. Au bout de dix jours de traversée, la provision d'eau douce commençant à diminuer, on se mit à distiller l'eau de mer pour obtenir la quantité de liquide destinée à l'alimentation et à la coction des vivres, mais bientôt les hommes commencèrent à se plaindre de coliques, de douleurs; le capitaine soigna les uns en leur administrant quelques purgatifs, donna des vomitifs à d'autres, fit reposer seulement ceux qui se plaignaient le moins, et au bout de soixante-deux jours de navigation, après avoir eu un peu de gros temps au niveau du cap Pirio et essuyé quelques orages, on arriva à Buenos-Ayres le 1er juin de la même année.

Pendant la traversée plusieurs marins avaient cru remarquer que les accidents cessaient aussitôt qu'ils ne faisaient plus usage de l'eau distillée et qu'au contraire leur état reprenait toute sa gravité dès qu'ils étaient soumis au régime ordinaire. Quatre d'entre eux, encore assez gravement atteints, furent obligés, dès leur arrivée, de demander leur admission à l'hôpital français de la ville, où on les soigna pendant six mois; ils furent rapatriés après le départ de leur navire, mais l'un d'eux, malgré des soins consécutifs d'une durée de deux mois à l'hospice du Havre, était encore sérieusement malade en mai 1875, c'est-à-dire quatorze mois après son départ.

Ces faits ayant été, dès le début, portés à la connaissance du consul français de Buenos-Ayres, une enquête fut commencée; le docteur Duchesnois, médecin de l'hôpital, certifia que ses malades présentaient tous les caractères d'une intoxication saturnine, et le médecin-major de l'aviso le *Lamothe-Piquet*, le docteur Jules Crevaux, fut absolument du même avis. On fit alors, le 10 juillet 1874, une visite à bord du *Caldera,* et l'on ne tarda pas à retrouver à l'extérieur et à l'intérieur de l'appareil distillatoire (car toutes les cuisines de ce genre sont constituées par des pièces nombreuses étamées à l'intérieur et à l'extérieur) une couche blanchâtre qui fournit à l'analyse les caractères du plomb; à la seule inspection physique, le chef-mécanicien du navire de l'État déclara que le métal contenait une forte proportion de plomb. En conséquence, on ordonna un nouvel étamage de l'appareil et de la batterie de cuisine, et, bien que pendant le retour on ne se soit presque servi que d'eau distillée et que la traversée ait été plus mauvaise qu'à l'aller, on ne constata cette fois *aucun malaise* à bord.

Mais les faits ne pouvaient se terminer ainsi : le ministre de la marine avait été avisé, et l'on ne tarda pas à faire retomber la responsabilité des accidents constatés sur l'industriel qui avait été chargé par les armateurs de mettre en *parfait état* les appareils du bord.

Le tribunal civil du Havre prononça, en 1875, une condamnation contre celui qui avait procédé à l'étamage après qu'une analyse chimique eut bien constaté la vérité des faits allégués;

mais, appel ayant été interjeté contre ce jugement, c'est alors que la Cour de Rouen fut saisie de l'affaire, et que nous eûmes comme experts à nous en occuper.

D'après le dispositif même de l'arrêt qui nous commet comme experts, nous devions donner notre avis sur les questions suivantes :

1° Le plomb doit-il ou peut-il entrer dans la composition de l'étamage ?

2° Et s'il peut y entrer, dans quelles proportions pour ne pas être nuisible ?

3° Un alliage dans lequel le plomb entre pour 25 p. 100 dans l'étamage des fonds et des pièces, et pour 50 p. 100 dans les soudures, excède-t-il ces proportions ? Peut-il être admis surtout dans l'étamage d'appareils en cuivre servant à la mer à la production de l'eau potable nécessaire à l'équipage ?

4° Enfin, est-ce à la composition vicieuse de l'étamage de l'appareil distillatoire en cuivre et des ustensiles de cuisine du *Caldera* qu'il faut attribuer la maladie dont les hommes de ce navire ont été atteints pendant son voyage du Havre à Buenos-Ayres en 1874 ?

Nous allons successivement étudier les différentes questions que nous venons de rappeler :

1° Le plomb doit-il ou peut-il entrer dans la composition de l'étamage ? Nous scinderons cette question en deux parties, pour voir tout d'abord si le plomb doit entrer dans les étamages.

On sait depuis fort longtemps que l'introduction du plomb dans l'économie détermine de grands désordres ; aussi des règlements protecteurs ont-ils été pris pour sauvegarder le public contre les accidents qui pourraient survenir à son insu, par l'usage d'ustensiles culinaires, d'aliments ou de breuvages renfermant du plomb.

Un grand nombre de règlements ont eu pour but d'empêcher les empoisonnements de se produire. Nous pourrions, à cet égard, rapporter les arrêts du Parlement de Normandie, de 1775 et de 1784 ; — l'ordonnance du 11 juin 1812, qui prescrit l'usage exclusif d'étain au titre, avec garantie obligée d'un poinçonnage ; — l'ordonnance royale du 16 juin 1839, qui permet d'ajouter de 16 à 18 p. 100 de plomb dans les alliages ; —

mais comme diverses ordonnances du préfet de police pour Paris et des circulaires ministérielles plus récentes sont venues abolir ces tolérances, nous nous bornerons à indiquer les arrêtés les plus nouveaux qui régissent la matière.

L'ordonnance de police du 28 février 1853 donne un long et minutieux détail des industries pour lesquelles l'usage du plomb, du cuivre, du zinc ou de leurs alliages, de tous *métaux quelconques pouvant être nuisibles*, est absolument défendu. Les vases destinés à contenir des produits alimentaires devront être étamés à l'*étain fin*, *sans aucun alliage* (art. 4 et 12) ; cependant, par suite d'une contradiction flagrante, l'article 10 ajoute que ces vases ne pourront renfermer plus de 10 p. 100 de plomb. L'ordonnance prévoit le défaut d'observation des règlements (art. 15), et en laisse la responsabilité à ceux qui seront trouvés en contravention (art. 14).

Une circulaire ministérielle du 10 juillet 1853 interdit tout procédé de clarification des boissons par les composés saturnins.

Une autre du 28 septembre 1853 prohibe les tuyaux de plomb pour le transvasement de ces boissons.

Une nouvelle circulaire ministérielle du 14 juillet 1859 rappelle la précédente et les dispositions de l'ordonnance de police du 28 février 1853.

Le 20 avril 1861, une quatrième circulaire ministérielle signale que, malgré la circulaire de 1859, il se fait de nombreuses contraventions relativement à l'étamage des vases culinaires, et qu'au lieu de 2 à 3 p. 100 de métaux étrangers, on trouve quelquefois dans l'étain jusqu'à 40 et 42 p. 100 de plomb. Elle prescrit l'*étain fin* ou *réputé fin*, et demande aux préfets d'indiquer la suite donnée par eux à la présente circulaire.

Le 15 juin 1862, une ordonnance du préfet de police prescrivit l'emploi de l'*étain fin* pour l'étamage.

Le 11 juin 1864, une circulaire du ministre de la guerre exigea l'emploi de l'*étain pur* pour l'étamage des vases des hôpitaux militaires.

Il résulte donc des faits que nous venons de relater qu'actuellement les règlements exigent formellement l'emploi de l'étain fin pour l'étamage des vases destinés à contenir des sub-

tances alimentaires, et par étain fin on ne doit pas entendre l'étain chimiquement pur, mais bien celui qui ne renferme que 1 à 2 p. 100 de métaux étrangers, comme les espèces commerciales dites de Banca et de Malacca. Le *plomb ne doit donc pas entrer dans la composition des étamages, puisqu'il est légalement défendu.*

Le plomb peut-il entrer dans cette même composition? Il ne le peut pas non plus. Si les diverses circulaires que nous avons relatées ont été adressées aux préfets, et si des ordonnances de police ont été édictées à Paris, c'est que les nombreux travaux des chimistes ont appelé l'attention de l'autorité sur les dangers que présentaient les continuelles fraudes signalées chaque jour; plusieurs travaux même et des plus importants ont été entrepris sur l'ordre de l'administration. Dans ces derniers temps surtout, l'opinion publique s'est émue des accidents révélés, et, pour ne parler que des chimistes qui se sont alors préoccupés de la question qui nous occupe, nous pouvons tout particulièrement citer les noms de MM. Péligot, Chevalier, Boudet, Gobley, Payen, Bobierre, Latterade, Jeannel, Roussin, etc.; tous ont été, en effet, unanimes pour reconnaître le danger réel de l'inobservation des règlements et pour demander l'application des circulaires que nous avons indiquées.

Si l'on recherche, en effet, ce qui se pratique dans certaines grandes villes et dans les ports de mer, nous trouvons :

Qu'à Nantes, d'après M. Bobierre, les étameurs se servent d'alliages contenant en moyenne 25 p. 100 de plomb, quelquefois jusqu'à 42 p. 100; le zinc y entre parfois dans la proportion de 20,77 p. 100, ou tout au moins en moyenne de 5,50 p. 100;

Qu'à Bordeaux les étameurs emploient de l'étain renfermant jusqu'à 25 et même 50 p. 100 de plomb, d'après M. Jeannel;

Qu'au Havre ces proportions sont habituellement employées, puisqu'elles sont indiquées par les dires mêmes du sieur Curade et les certificats de divers chaudronniers du Havre (huit pièces) constatant de plus, parfois, qu'il est impossible de faire un étamage convenable à moins de ces chiffres, ce qui, par parenthèse, est absolument inexact;

Qu'à Paris, d'après M. Gobley, si les bons étameurs étament à l'étain fin, chez les étameurs ambulants, la proportion de

plomb est souvent considérable; dans son rapport au ministre, M. Gobley ajoute même que « cette habitude invétérée ne pourra être changée que par une surveillance continuelle, accompagnée d'une répression sévère » ;

Qu'à Rouen les choses se passent de la même façon; si quelques étameurs opèrent convenablement, la généralité se sert d'alliages plombifères, et certains l'avouent, puisque neuf certificats constatent que l'on a l'habitude de le faire pour faciliter l'opération. Nous remarquerons ici que cette dernière opinion est tout à fait erronée, car l'étamage à l'étain fin est aussi facile à effectuer que celui à l'étain plombifère.

En présence de ces faits, il est indubitable que de nombreux accidents doivent se produire continuellement; s'ils ne sont pas signalés, c'est qu'il est souvent difficile de s'en rendre compte, que les sels de plomb n'ont pas une saveur spéciale, susceptible d'avertir les consommateurs; que, vu la quantité minime d'agent toxique ingérée chaque fois, les accidents mettent un temps assez long à éclater. Mais comment ne s'en produirait-il pas, alors que tous les chimistes reconnaissent aujourd'hui que les eaux attaquent toujours le plomb quand elles sont aérées, que l'air ambiant facilite la réaction, et que la nature des sels que ces liquides peuvent contenir joue aussi souvent un très-grand rôle, comme nous allons le démontrer, pour l'eau de mer? « La rapidité avec laquelle l'eau distillée se charge de plomb est surprenante », a dit depuis longtemps M. Dumas; nous ajouterons qu'elle est d'autant plus complète que la réaction se fait au contact de l'air.

Nous disons donc pour nous résumer et formuler notre avis relativement à la première question que *le plomb ne doit pas et ne peut pas entrer dans la composition de l'étamage des vases destinés à l'usage alimentaire.*

2e *question.* « Et s'il peut y entrer, dans quelles proportions pour ne pas être nuisible? »

D'après ce que nous avons précédemment indiqué, le plomb doit être complétement proscrit; cependant il nous paraît utile de relater ici quelques opinions qui ont été émises récemment par divers savants, relativement à la composition de la poterie d'étain ou de l'étamage.

Nous avons vu que, si la circulaire de 1839 tolérait de 16 à 18 p. 100 de plomb dans l'étamage, celle de février 1853 abaissait ce chiffre à 10 p. 100, et qu'enfin l'interdiction absolue de plomb avait été ordonnée par circulaire ministérielle de 1861. Malgré cela, deux chimistes éminents ont émis cependant l'idée qu'il n'y avait pas de danger pour la santé publique lorsqu'on se contentait d'allier à l'étain une légère quantité de plomb. En 1861, le conseil d'hygiène de la Loire-Inférieure, sur l'avis de M. Bobierre, proposa de tolérer les alliages à 10 p. 100; mais le Comité central d'Hygiène publique de France, consulté par l'Administration, répondit qu'on devait observer les prescriptions de la circulaire de 1853, c'est-à-dire faire les étamages à l'étain fin. En 1865, M. Z. Roussin, sur l'ordre du ministère de la guerre, étudia la composition des vases dits d'étain de l'armée, et, comme conclusion de son travail, annonça que l'on pouvait, sans danger, admettre les alliages à 5 p. 100; récemment M. Gobley soutint la même idée et proposa d'accepter de 5 à 6 p. 100 avec une tolérance de 1/2 p. 100.

Les expériences, que nous avons faites pour élucider la question qui nous était posée, nous forcent à rejeter ces chiffres et à demander l'étamage à l'*étain fin comme obligatoire*. Nous avons fait avec de l'étain et du plomb reconnus préalablment comme étant purs, des alliages contenant pour 100 5, 10, 15, 20 et 25 grammes de plomb, puis après avoir laminé le métal pour lui donner plus de surface, nous en avons coupé des bandes que nous avons laissées au contact de l'air, comme l'avait fait M. Roussin, dans un liquide contenant pour 100 grammes d'eau 4 grammes de sel marin et 10 grammes de vinaigre. Si, comme ce chimiste, nous avons reconnu que l'attaque est très-prompte avec les alliages les plus plombifères, contrairement à ses résultats, nous avons trouvé qu'avec un semblable mélange, le métal était toujours attaqué; l'étain pur même se dissout dans l'acide faible. Au bout de douze heures, la réaction était sensible dans l'alliage à 5 p. 100; après soixante-douze heures, une lame du poids de 23^{gr},525 avait perdu 0^{gr},040, mais avait conservé son éclat métallique; dans le même espace de temps, une lame de même poids, d'un alliage à 10 p. 100 de plomb, était bien plus fortement attaquée

en douze heures, et perdait après soixante-douze heures $0^{gr},054$ de son poids; l'étain pur, dans les mêmes conditions, avait perdu $0^{gr},036$; avec les autres alliages, la dissolution du plomb était encore bien plus considérable, et dans chaque expérience divers réactifs ont servi à bien caractériser la nature du métal retrouvé.

Comme on le voit, il serait impossible, sans danger, de conserver dans des vases faits avec l'alliage à 5 p. 100 de plomb, ou étamés avec cet alliage, des substances alimentaires, car celles-ci sont souvent susceptibles de s'acétifier, lorsqu'elles séjournent un certain temps dans le vase et au contact de l'air, et alors elles dissoudront une certaine quantité du métal toxique, qui sera introduit dans l'économie et agira d'autant plus facilement que dans ce cas spécial le sel formé est soluble.

Nous répondrons donc à la seconde question que le *plomb est toujours nuisible*, et qu'à notre avis, *il ne doit jamais entrer dans la composition de l'étamage* (1).

(*La fin prochainement.*)

Discours que M. WURTZ, *membre de l'Académie des sciences, se proposait de prononcer aux funérailles de* M. BALARD, *le* 3 *avril* 1876 (2).

Messieurs,

La mort frappe sur nous à coups redoublés. En peu de semaines, Andral, Brongniart, Séguier nous ont été ravis, et voici un nouveau deuil qui nous surprend: comme les autres, c'est

---

(1) Cette conclusion est conforme à une instruction pour l'analyse chimique des vases d'étain et de l'étamage des ustensiles de cuivre rédigée, en 1860, par M. Poggiale et approuvée par le ministre de la guerre, sur la proposition du Conseil de santé de l'armée. Suivant cette instruction, *les ustensiles de campement et les vases de cuivre doivent toujours être étamés à l'étain fin.* (*La rédaction.*)

(2) M. Balard a voulu qu'on ne prononçât aucun discours sur sa tombe. Tout en respectant ses volontés, on a cru devoir conserver cet hommage rendu à sa mémoire au nom de l'Académie des sciences et de la section de chimie.

un grand deuil. M. Balard avait vaincu deux maladies; sa forte constitution et sa vaillante nature promettaient une convalescence facile et rapide, lorsqu'il a été terrassé en deux jours par une violente atteinte. La science, l'enseignement public, l'Institut, ses amis, et même le monde qui ne l'a pas connu, perdent en lui un de ces êtres d'élite dont l'existence est un bienfait et le souvenir un culte. Au nom de l'Académie des sciences, je viens rendre hommage à sa chère mémoire. Une voix plus autorisée, mais non moins amie que la mienne, dira un jour quels furent ses travaux dans la science, ses succès et ses déceptions dans la vie. Pour moi, au bord de sa tombe, je vais essayer de faire revivre un instant sa noble et sympathique figure.

Antoine-Jérôme Balard naquit à Montpellier, le 30 septembre 1802, de parents honorables, mais pauvres. C'étaient des vignerons qui cultivaient leur champ de leurs mains. Ils gardèrent leur fils pendant son enfance et le confièrent ensuite à sa marraine, qui l'adopta et le fit élever. C'est à elle que M. Balard est redevable de son éducation et de sa carrière : il semble avoir trouvé dans l'héritage maternel un don plus précieux encore, l'intelligence vive, l'énergie et la droiture du caractère. Après de bonnes études au collége de Montpellier, nous le trouvons, à dix-sept ans, préparateur à l'École de pharmacie. Cette École qu'il va illustrer lui décerne son diplôme le 5 juillet 1826. Il était alors partagé entre la chimie et la botanique; plus tard il cultivera et enseignera la physique : son esprit était apte à toutes les sciences, et il va donner immédiatement de sa pénétration et de son talent dans l'art des expériences une preuve éclatante.

Vers 1824, herborisant au bord d'un marais salant, par une matinée de printemps, il avait remarqué un dépôt de sulfate de soude que la fraîcheur de la nuit avait fait cristalliser dans un bassin où l'on conservait des eaux mères du sel commun. L'idée d'exploiter ces eaux mères s'empara immédiatement de son esprit et l'occupa pendant la plus grande partie de sa vie. Dans le cours de ses expériences, il fut frappé par une coloration particulière que certains réactifs développent dans ces

eaux. Il saisit le fait et, l'ayant poursuivi avec cette ténacité qui est le génie des inventeurs, il eut l'heureuse fortune de découvrir le brome. C'était une grande découverte. M. Balard a isolé un nouveau corps simple, et ce n'est pas un de ces métaux rares, je dirai obscurs, qui se cachent dans quelque minéral peu connu; c'est un grand corps qui va prendre rang entre le chlore, que l'on doit à Scheele, et l'iode, que l'on doit à Gay-Lussac. Ainsi le nom de ce jeune homme de vingt-quatre ans se placera d'emblée à côté de ces noms illustres. Le voilà devenu immortel. L'attention s'est immédiatement portée sur le nouveau corps: ses propriétés, ses principales combinaisons ont été étudiées par M. Balard et décrites dans un mémoire classique. Gay-Lussac félicite le jeune chimiste et montre un échantillon de brome dans son cours à l'École polytechnique. La Société royale de Londres lui décerne la plus haute récompense dont elle dispose. A Montpellier, sa renommée vient en aide à sa pauvreté. Il est appelé successivement à l'École de pharmacie, au collége royal, et enfin, en 1834, à la Faculté des sciences. Le voilà dans une situation qui va lui procurer à la fois des ressources pour la vie de chaque jour et, chose plus curieuse, des moyens de travail. Mais la gêne des premières années aura laissé dans son esprit une empreinte durable: des habitudes d'économie, avec le désir légitime d'assurer l'avenir des siens, le goût d'une existence modeste et d'une installation médiocre, avec un éloignement marqué pour les moyens et les objets dispendieux. L'influence de cette disposition s'est fait sentir dans ses travaux. Il choisissait de préférence les méthodes simples, les appareils primitifs, les réactifs préparés par lui-même, se plaisant à rappeler les grandes découvertes qui sont sorties de la pauvre officine de Scheele. Il ne pouvait mieux choisir son modèle; mais n'est-il pas vrai, d'un autre côté, que si la simplicité des méthodes est un avantage et l'agencement économique des choses un gain, ces conditions ne sont pas toujours compatibles avec la précision que l'on doit rechercher avant tout dans les expériences? Celles que l'on doit à M. Balard ont toujours eu ce caractère de préeision. Ses découvertes n'ont jamais été contestées et sont marquées toutes au coin de sa puissante originalité. Celles de l'acide hypochloreux et de l'a-

cide oxamique ont comblé de véritables lacunes et ont ouvert des voies nouvelles.

Il était occupé de l'étude de cette huile qui se sépare pendant la distillation de l'eau-de-vie de marc et qu'on a nommée alcool amylique, lorsqu'il fut appelé à Paris pour monter dans la chaire de Thenard à la Faculté des sciences, M. Dumas occupant celle de Gay-Lussac. Il y prit sa place après ces grands devanciers et à côté de son inimitable collègue. Sa parole vive, son exposition lucide et abondante, les accents un peu élevés de sa voix, tout cela commandait l'attention d'un auditoire difficile. Plus tard il a apporté le même entrain et la même distinction dans son enseignement au Collége de France, où il fut appelé en 1850 à remplacer Pelouze.

M. Balard a habité Paris pendant trente-huit ans. Cette longue période a été, sinon la plus productive, du moins la plus utile de sa vie. L'Académie des sciences lui avait ouvert ses portes dès 1844. Depuis lors il a pris au mouvement scientifique l'intérêt le plus vif et le plus soutenu, cherchant plutôt à développer ses premières découvertes et à en tirer parti qu'à en faire de nouvelles. Il avait pris en 1840 un brevet pour l'extraction des sels de potasse des eaux mères des marais salants, qui ont déjà laissé déposer du sulfate de soude, sous l'influence du froid. Ses recherches de laboratoire lui avaient appris la proportion de ces sels et les conditions de leur séparation. Pendant quarante ans il a poursuivi l'application de ces expériences à l'industrie, rare exemple d'une persévérance que le succès a couronnée à la fin. Mais, comme il arrive souvent, ce succès n'a pas été complet au point de vue des avantages matériels qu'on pouvait en espérer. Au moment même où les dernières difficultés étaient vaincues, on a découvert en Allemagne, près de Stassfurt, des couches presque inépuisables des sels dont il s'agit, et qui se sont déposés, après le sel commun, à un âge géologique antérieur, par le dessèchement d'une mer primitive. Ainsi la nature avait achevé elle-même, et sur une immense échelle, ce que M. Balard avait réussi à effectuer en imitant, sans le savoir, les procédés naturels. Cette coïncidence peut ajouter à sa gloire : elle n'a rien ajouté à sa fortune. En ce qui concerne l'application du brome, qui est

devenu aujourd'hui un agent très-utile et très-répandu dans l'art du photographe, et, sous forme de bromure de potassium, un médicament très-précieux, notre confrère a eu le même genre de succès: il a dû se contenter de l'idée que sa découverte est devenue un bienfait pour les hommes.

M. Balard a été heureux par caractère, mais il a connu l'adversité de la vie. Ses trois enfants lui ont été successivement enlevés, et l'année dernière il a perdu la fidèle compagne de sa vie. Il n'était point isolé pourtant: les enfants de sa femme, qu'il a adoptés et qui méritaient de l'être, ont entouré sa vieillesse et ses derniers jours de soins pieux. Il a supporté fortement les grandes douleurs, trouvant dans son âme un ressort et dans ses convictions un soulagement. Sa situation matérielle s'était enfin améliorée, mais son genre de vie a continué d'être modeste. Il était dur et strict pour lui-même, indulgent et généreux pour les autres, et cet homme, qui se refusait les plus simples jouissances du bien-être, était toujours prêt à secourir ceux qui faisaient appel à sa bonté. Cette bonté ne se lassait jamais: elle était ingénieuse et faisait succéder les prêts aux dons, quand la période des dons était passée. Savant pauvre, il était riche, et sa richesse lui venait du cœur. Il était simple dans ses manières, sincère dans ses paroles, ferme dans ses promesses, fidèle dans ses affections; et qui pourrait oublier les grâces de son esprit cultivé, les charmes de sa conversation vive, nourrie, naturelle, pleine de sel et de saillies, exempte d'ironie et d'âpreté?

Ce cœur, qui débordait de sentiments généreux, était inaccessible à la jalousie, à la vanité, à la morgue, cette forme déplaisante de la vanité. Voilà, messieurs, ce que nous avons perdu. Et de tout cela ne reste-t-il aujourd'hui qu'un souvenir et un exemple? Nous avons la confiance qu'il n'en est pas ainsi. N'est-il pas vrai que ce que nous avons aimé en lui, la bonté parfaite, la droiture, la modestie, et par-dessus tout la chaleur et la générosité du cœur, n'est-il pas vrai que tout cela subsiste? Oui, cher maître, cher confrère et ami, tes œuvres et tes vertus t'ont suivi, et cette chose qui n'est plus rien et que nous allons recouvrir de terre, ce n'est pas toi. Adieu.

A Monsieur le rédacteur du Journal de pharmacie et de chimie.

Londres, le 9 mars 1876.

Monsieur,

Dans le *Journal de pharmacie et de chimie* de février dernier, vous donnez un extrait de mes recherches sur le jaborandi, et vous concluez que mes résultats confirment ceux de M. Hardy. Comme cet exposé donne à M. Hardy la priorité de la découverte, voulez-vous avoir la bonté de m'indiquer dans quelle publication et à quelle date M. Hardy a fait connaître sa découverte?

Le moyen d'obtenir cet alcaloïde a été publié par moi dans *Pharmaceutical Journal,* mai 1875.

Je vous serai bien obligé de me fournir ce renseignement.

Agréez, etc. GERRARD.

En réponse à la lettre de M. Gerrard, M. Hardy nous prie d'insérer un extrait de la note qu'il a publiée dans le compte rendu de la séance du 13 mars 1875 de la Société de biologie.

.... « Les différents principes du jaborandi s'obtiennent facilement de la manière suivante: on fait une infusion des feuilles ou des tiges, on évapore en consistance d'extrait; l'extrait aqueux est repris par l'alcool, évaporé, et le nouvel extrait alcoolique est dissous dans l'eau. On ajoute une solution d'acétate de plomb ammoniacal, et l'on filtre. On enlève l'excès de plomb de la solution par un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau, on évapore la solution d'abord à une basse température, puis dans le vide; on obtient ainsi une abondante cristallisation d'un sel de potasse ; il reste un liquide incristallisable dans lequel se trouve le jaborandi combiné avec l'acide acétique, et mêlé avec un peu de sel de potasse. On sépare ces deux substances de diverses manières... »

.... « Un meilleur procédé, fondé sur la propriété que possède l'alcaloïde de se combiner aux sels de mercure, consiste à transformer l'alcaloïde en chlorhydrate. On ajoute du bichlorure de mercure à la solution aqueuse obtenue après l'action

de l'hydrogène sulfuré, il se forme immédiatement un précipité blanc par l'union de l'alcaloïde avec le sel mercuriel, tandis que l'acide passe dans les eaux mères. On lave le précipité, on le décompose par l'hydrogène sulfuré, et l'on recueille une solution contenant le chlorhydrate de l'alcaloïde.

« On reconnaît la présence de l'alcaloïde par les réactions propres à ce groupe de composés, et particulièrement par les précipités que produisent l'iodure double de mercure et de potassium, l'iodure de potassium ioduré et l'acide phosphomolybdique; l'alcaloïde lui-même peut être mis en liberté en traitant une solution du chlorhydrate par l'ammoniaque et en agitant avec l'éther. L'évaporation de l'éther donne l'alcaloïde libre. On obtient donc.... un alcaloïde particulier que l'on peut appeler *jaborandine* ou mieux *pilocarpine*, d'après le nom de *Pilocarpus pinnatus* donné à la plante par M. Baillon. Elle jouit des propriétés de l'extrait de jaborandi. L'acétate de pilocarpine, injecté sous la peau d'un chien dans le laboratoire de M. Claude Bernard, a rapidement amené la mort de l'animal. Cette même expérience, répétée avec M. Bochefontaine dans le laboratoire de M. Vulpiau a fait périr un cochon d'Inde en une heure et demie. M. Bochefontaine a vu également l'acétate de pilocarpine, injecté dans les veines d'un chien, provoquer la salivation, le larmoiement, la diarrhée, et produire la mort avec des symptômes et des lésions caractéristiques. »

BIBLIOGRAPHIE.

Sur la génération des ferments; par M. Frémy, membre de l'Académie des sciences, professeur de chimie à l'École polytechnique et au Muséum d'histoire naturelle, un vol. in-8°, Paris, librairie Masson, éditeur, 17, place de l'École-de-Médecine.

Pour notre éminent collaborateur, la *fermentation* est la force de décomposition qui modifie les corps créés par l'organisation végétale et animale, les dédouble et finit par les détruire complétement. Les éléments de ces corps retournent à l'air et au sol sous l'influence des agents connus sous le nom de *ferments*.

« Les ferments, dit-il, ne sont pas engendrés par les poussières de l'air, comme le pense M. Pasteur, mais par les organismes vivants : la vie elle-même produit donc les agents de destruction qui déterminent la mort. »

Cette théorie, qui est en opposition complète avec celle de M. Pasteur, a reçu le nom d'*hémiorganisme*, et les substances vivantes qui engendrent les ferments au contact de l'air, ont été désignées sous le nom de *corps hémiorganisés*. On sait que, suivant M. Pasteur, les ferments proprement dits *viennent toujours de l'extérieur*, et sont produits par les *germes* contenus dans l'air atmosphérique; aussi a-t-on donné à cette théorie le nom de *panspermie atmosphérique*.

M. Frémy n'admet pas cette théorie, sans nier cependant la présence dans l'air de germes de moisissures, fait connu, dit-il, depuis deux cents ans. C'est là le fond du débat entre M. Frémy et M. Pasteur.

« M. Pasteur donne une importance exagérée à l'influence des poussières atmosphériques dans la destruction des organismes; il la croit nécessaire et constante; M. Frémy la considère comme accidentelle et accessoire.

« M. Pasteur admet que tous les ferments viennent de l'*extérieur;* M. Frémy soutient, au contraire, qu'ils viennent de l'*intérieur* des organismes, et que l'air intervient dans certains cas par son oxygène et non par ses poussières. »

M. Frémy examine, dans plusieurs chapitres, la théorie des conserves d'Appert, la production des ferments dans les différents milieux, la composition chimique de la levûre, la fermentation du lait, la fermentation du jus de raisin, etc.

Les chimistes, les médecins et les pharmaciens liront ce livre avec d'autant plus d'intérêt que M. Frémy reproduit les principales opinions de M. Pasteur, et met en regard celles qu'il a émises sur les mêmes questions.

The Journal of materia medica; par MM. Joseph Bates, M. D..., and H. A. Tilden.

Revue scientifique de médecine et de pharmacie de l'Empire ottoman.

Revista de ciencias medicas, publiée par MM. Armenter et Francisco de P. Azzó, à Barcelone.

L'année médicale, journal de la Société de médecine de Caen et du Calvados; par M. le Dr Fayet, professeur à l'École de médecine et de pharmacie de Caen.

CHRONIQUE SCIENTIFIQUE.

M. Berthelot est nommé inspecteur général de l'instruction publique, en remplacement de M. Balard, décédé. Cette nomination n'est que la juste récompense des beaux travaux de M. Berthelot; aussi a-t-elle été accueillie avec sympathie par tous les hommes de science.

M. Friedel, docteur ès sciences, est nommé professeur de minéralogie à la Faculté des sciences de Paris.

M. Favre, professeur de chimie à la Faculté des sciences et à l'École de médecine et de pharmacie de Marseille, est élu membre associé national de l'Académie de médecine.

Collation des grades. — M. Waddington, ministre de l'instruction publique, a déposé sur le bureau de l'Assemblée nationale un projet de loi ayant pour objet l'abrogation des articles 13 et 14 de la loi du 22 juillet 1875. Il s'agit, on le sait, des jurys mixtes de l'enseignement supérieur, que le ministre a l'intention de supprimer, afin de réserver à l'Université de l'État le monopole exclusif de la collation des grades.

Corps de santé militaire. — Sont promus : *au grade de pharmacien principal de 1re classe*, MM. Roussin et Massie; *au grade de pharmacien principal de 2e classe*, MM. Cauvet et Courant ; *au grade de pharmacien-major de 1re classe*, MM. Rives, Thomas et Parant; au grade de *pharmacien-major de 2e classe*, MM. Debraye, Garnier et Leroy.

M. Marty, pharmacien-major de 1re classe, est nommé

professeur de chimie à l'École de médecine et de pharmacie militaires (Val-de-Grâce), en remplacement de M. Coulier.

M. Thiriaux, ancien pharmacien inspecteur de l'armée, vient de mourir à l'âge de quatre-vingt-deux ans. M. Poggiale a rendu hommage à la mémoire de cet homme de bien.

Corps de santé de la marine. — Sont nommés : M. Sambuc, pharmacien-professeur; M. Peyremol, pharmacien en chef; M. Cavalier, pharmacien principal; M. Hétet, officier de l'instruction publique.

École de médecine et de pharmacie de Toulouse. Prix et récompenses.— *Prix de chimie médicale et d'histoire naturelle.* Premier prix : M. Tracou; deuxième prix : M. Girou; premier accessit : M. Caussé; deuxième accessit : M. Dupuy.

Concours pour les prix de pharmacie. Premier prix : M. Masgranges; second prix : M. Abadie. — *Prix Lefranc de Pompignan :* M. Sabadié.

Les délégués des sociétés savantes se sont réunis le 19 avril à la Sorbonne, sous la présidence de M. Delisle, assisté de MM. Léon Renier, Leverrier et Milne-Edwards, vice-présidents.

Cinq *médailles d'or* ont été accordées à MM. Abria, Clos, Dumortier, Filhol fils, Lortet, et dix *médailles d'argent* à MM. Fabre, Besnou, Fauvel, de Folin, Mouchot, Périer, Quelet, Tissot, Mayet, Violle. M. Lecoq de Boisbaudran est nommé chevalier de la Légion d'honneur.

Société de prévoyance des pharmaciens de première classe de la Seine. — M. J... et D..., ce dernier prête-nom, ont été condamnés à l'amende. Deux herboristes, Desmours et Mme Laurat, ont été également condamnés à l'amende.

Il résulte d'un jugement du tribunal de police correctionnelle de Rouen que l'écrémage du lait par les laitiers constitue d'une manière absolue une falsification de cet aliment.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

L'écorce de coto et la cotoïne; par M. J. Jobst (1). — En 1874, une maison de Londres recevait de la Bolivie, sous le nom de quinquina Coto, une écorce qui fut bientôt reconnue n'appartenir à aucune espèce de Cinchona. Cette écorce est devenue l'objet d'assez nombreuses études en Allemagne; le Dr Wittstein y a trouvé : 1° une huile essentielle; 2° une substance volatile assez semblable à la propylamine ou à la triméthylamine; 3° une résine molle et une résine dure. M. Jobst, de Stuttgart, vient d'en extraire la cotoïne en suivant la marche ci-dessous décrite : l'écorce de coto réduite en poudre est épuisée par l'éther dans un appareil à déplacement. Le liquide éthéré, réduit par la distillation au dixième de son volume, est mélangé encore chaud, dans une capsule de porcelaine, à six parties d'éther de pétrole chaud. Il se forme bientôt deux couches; la couche éthérée laisse par son évaporation une résine. La couche supérieure, décantée encore chaude, est abandonnée à l'évaporation; elle dépose peu à peu des cristaux mélangés, il est vrai, à une petite quantité d'une résine assez adhérente aux parois du vase pour qu'il soit facile, par agitation et décantation, d'en séparer les cristaux. La masse cristalline recueillie sur un filtre est pressée et soumise à plusieurs cristallisations successives qui l'amènent à un parfait état de pureté.

La cotoïne pure est en aiguilles légèrement jaunes assez semblables par leur aspect à l'acide gallique du commerce, et que la simple loupe fait reconnaître pour des prismes droits à base carrée. Ces cristaux rappellent à un très-haut degré la saveur âcre de l'écorce; ils sont peu solubles dans l'eau froide; ils se dissolvent bien dans l'eau bouillante; ils sont également solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de

(1) *Neues Repert. f. Pharm.*, 1876, p. 25.

carbone. On les obtient plus difficilement d'une solution dans la benzine ou l'éther de pétrole que d'une solution alcoolique qui les dépose avec une belle couleur jaune de soufre. Ils fondent à 124°. Les alcalis dissolvent la cotoïne; la solution est jaune et précipitable par les acides.

A froid, l'acide azotique dissout lentement la cotoïne; à chaud, la dissolution s'effectue rapidement et le liquide a la couleur rouge sang; l'eau sépare de cette dissolution des flocons bruns. L'acide sulfurique concentré dissout la cotoïne et la colore en jaune brun; l'acide chlorhydrique la dissout aussi; la solution est d'un jaune pur.

La solution aqueuse est neutre au papier de tournesol; elle réduit, à froid, les sels d'or et d'argent et la liqueur de Fehling. L'acétate neutre de plomb ne la précipite pas; l'acétate basique donne un précipité jaune. Sa solution étendue prend une teinte rouge brun au contact des sels de fer; avec des solutions concentrées on a un précipité brunâtre.

La cotoïne a donné à l'analyse élémentaire : 68,47 de carbone; 5,43 d'hydrogène; 26,1 d'oxygène. L'analyse de la combinaison plombique conduit à la formule

$$C^{44}H^{20}O^{12} + 2(PbO\ H^{2}O^{2}).$$

Des essais thérapeutiques assez nombreux dus au D^{r} von Gietl ont reconnu à l'écorce de Coto des qualités qui la rendent très-précieuse dans les différentes formes de la diarrhée.

Le Dr Harz a publié une étude histologique de l'écorce de Coto.

L'acide borique considéré comme agent conservateur de la viande; par M. A. Herzen (1). — L'acide borique a donné d'excellents résultats comme agent de conservation de la viande. On l'emploie à l'état brut, après une addition d'une petite quantité de borax pour augmenter sa solubilité; si l'on y joint un peu de sel de cuisine et de salpêtre, on conserve à la viande, à un haut degré, l'aspect de la viande fraîche. Même après un temps assez long, la viande garde sa fraîcheur, elle n'exhale aucune trace d'odeur putride et le

(1) *Neues Repert. für Pharm.*, 1876, p. 485.

microscope n'y découvre pas la moindre altération. A la suite d'un long voyage et après avoir deux fois traversé les tropiques, de la viande ainsi préparée pouvait être encore utilisée. Les expériences ont été contrôlées par le professeur H. Schiff; des établissements ont été fondés dans l'Amérique du Sud et dans les provinces méridionales de la Russie, où l'on met à profit cette importante propriété de l'acide borique.

Gaze antiseptique; par M. Lister (1).—Le professeur Lister, d'Édimbourg, a adopté un mode de pansement où les antiseptiques, et plus particulièrement l'acide phénique, tiennent une large place. Il fait surtout usage d'une gaze imprégnée d'acide phénique. La gaze doit être souple et sans apprêt; on la chauffe dans une étuve avant de l'imprégner du mélange antiseptique. Le mélange fondu est versé sur la gaze chaude, après quoi l'on soumet celle-ci à la presse hydraulique (pression de 40,000 kilogr.). Le poids de la gaze, après cette opération, dépasse des 7/10 son poids primitif.

Quand on ne dispose pas d'une forte presse, on roule la gaze et on la chauffe dans une étuve, comme il a été dit précédemment; pour 3 parties de gaze, on verse 7 parties du mélange phéniqué, après quoi l'on porte la gaze dans une petite chambre chauffée par la vapeur, où, dans l'espace de quatre heures, la gaze s'imbibe complétement du mélange tout d'abord inégalement réparti. Après le refroidissement, on déroule la pièce. Dans une fabrication très-limitée, la chambre chaude du savant chirurgien me paraît pouvoir être remplacée par un bain-marie d'alambic, et la presse hydraulique par une presse ordinaire et des plaques métalliques chauffées. La gaze imbibée est poreuse, et, bien qu'elle soit huit et dix fois superposée à elle-même dans un pansement ordinaire, l'air arrive jusqu'à la plaie, dépouillé dans ce réseau antiseptique de tout élément nuisible. Un tissu imperméable, enduit de caoutchouc sur l'un de ses côtés, est d'ailleurs appliqué entre les deux couches les plus externes de la gaze; ce tissu s'oppose à l'écoulement des liquides purulents ou autres.

(1) *The Lancet*, 13 mars 1875.

Le mélange dont M. Lister a surtout fait usage dans ces derniers temps contient :

Acide phénique cristallisé.	1 partie.
Résine de pin.	5 parties.
Paraffine.	7 —

Voici une autre formule également usitée :

Résine.	267 parties.
Paraffine.	373 —
Acide phénique.	59 —

Dans les deux cas on fond d'abord la résine, puis la paraffine, on ajoute l'acide phénique à la fin, en agitant suffisamment pour avoir un mélange bien homogène.

Crayons de sulfate de cuivre; par M. CALMBERG (1). — Pour obtenir des crayons de sulfate de cuivre, M. Calmberg mélange intimement 4 parties de sulfate de cuivre avec 1 partie de borax. Les deux sels sont chauffés dans une capsule de porcelaine de façon à leur faire perdre une grande partie de leur eau de cristallisation. Quand le mélange a atteint la consistance pilulaire, on le roule en bâtons. Si la masse devenait trop sèche, trop friable pour être roulée, on lui rendrait aisément la consistance voulue par l'addition de quelques gouttes d'eau.

[Il est bien évident que cette addition de borax introduit une forte proportion de borate de cuivre dans la préparation.]

Sulfate et chlorhydrate de quinine granulés; par M. DETENHOF (2). — Ces sels et ceux de la plupart des alcaloïdes peuvent être mis sous la forme de granules sans qu'il soit besoin de faire intervenir le sucre, ni la gomme, ni la glycérine dans leur préparation. Pour cela, on pulvérise 4 grammes de quinine, par exemple, puis on ajoute à la poudre 4 gouttes environ d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique concentré et l'on broie vivement dans un mortier de porcelaine. La masse devient molle, et se laisse facilement étirer en un cylindre que l'on divise sur le pilulier en petites granules de 1, 2, 3 cen-

(1) *Archiv der Pharm.*, août 1875. Même sujet, numéro de juillet 1875, p. 70, de ce recueil.

(2) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.*

tigrammes, dont la blancheur rappelle celle de la porcelaine.

Extraction de l'or et de l'argent des bains galvaniques; par M. Boettger (1). — La solution d'oxyde d'étain dans la soude caustique est un agent très-propre à la séparation de l'or et de l'argent des bains galvaniques. On obtient cette solution en ajoutant au protochlorure d'étain assez de soude caustique liquide pour que le précipité qui se forme tout d'abord soit redissous. La précipitation des métaux précieux a lieu à l'ébullition. L'or déposé impur, est traité par l'eau régale; on ajoute une solution de tartrate de potasse et de soude, laquelle, à l'ébullition, précipite l'or et garde l'étain en solution.

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur les sulfates de narcéine et sur quelques autres dérivés de la narcéine; par MM. G. H. Beckett et Alder Wright (2).—La narcéine précipitée de la solution de son chlorhydrate par un alcali caustique retient, même après plusieurs cristallisations dans l'alcool, une petite quantité d'acide chlorhydrique. Cette propriété de la narcéine semble contredite par la faculté que possède le chlorhydrate neutre de se dédoubler dans l'eau et de produire des combinaisons basiques dont la composition varie avec la quantité d'eau en présence de laquelle ils se sont formés. Afin de vérifier si cette particularité se retrouverait avec le sulfate, MM. Beckett et Alder Wright ont cherché à produire un sulfate de composition bien définie; c'est le bisulfate qui est le composé défini le plus basique qu'ils aient réussi à préparer.

Si l'on dissout dans un grand excès d'acide sulfurique dilué et chaud de la narcéine plusieurs fois cristallisée dans l'alcool, mais retenant encore quelques millièmes d'acide chlorhydrique,

(1) *Polyt. Notizblatt*, 1875.

(2) *Journal of the chemical Society*, août 1875.

on obtient, par le refroidissement, des cristaux. Ceux-ci, soumis à une nouvelle cristallisation dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, deviennent exempts de chlore, preuve évidente que le chlore de la narcéine précipitée de son chlorhydrate existe à l'état d'acide chlorhydrique. Ces cristaux perdent 5,2 p. 100 d'eau à la température de 100°. Au lieu de 3,12 p. 100 de soufre que la théorie indique dans le sulfate neutre, l'analyse a fait reconnaître 3,63, ce qui prouve que ce sel est plus riche en acide sulfurique que le sulfate neutre.

Ces cristaux ont été dissous dans le double de leur poids d'acide sulfurique un peu chaud étendu de deux fois son volume d'eau; pendant son refroidissement la liqueur a déposé des cristaux dont la composition est à très-peu près celle du sulfate acide :

	Calcul.	Expérience.
Carbone	37,25	37,11
Hydrogène	6,88	6,68
Soufre	4,32	4,75
Perte à 100° C.	24,29	25,77

A 100°, ces cristaux fondent en une masse vitreuse, en subissant une légère décomposition.

Les différents sulfates de narcéine, soumis à plusieurs cristallisations successives dans l'eau, donnent des sels de plus en plus basiques. C'est ainsi que les cristaux qui contenaient 3,63 p. 100 de soufre et dont la composition est à peu près $7C^{46}H^{29}AzO^{18}, 4H^2S^2O^8, 10H^2O^2$, ou $3 \left\{ (C^{46}H^{29}AzO^{18})^2, 4^2S^2O^8 \right\} + (C^{46}H^{29}AzO^{18}), H^2S^2O^8, 10H^2O^2$, donnent, après une ébullition dans cinquante fois leur poids d'eau, de nouveaux cristaux qui renferment moins de soufre que le sulfate neutre. On arrive successivement à des cristaux ne renfermant plus que 2,13, 1,46, et 1,43 p. 100 de soufre, en mettant ce sulfate basique au contact de grandes quantités d'eau, surtout à chaud. Bien que le sulfate de narcéine soit plus difficile à décomposer par l'eau que le chlorhydrate de narcéine, il est complétement décomposable par le carbonate de soude.

Action de l'hydrogène naissant sur la narcéine. — On a fait réagir à une température un peu élevée un mélange d'acide chlorhydrique et de zinc sur de la narcéine. Le liquide sursaturé par l'ammoniaque a été agité avec de l'éther; on n'a pas

obtenu, par l'évaporation de l'éther, une base cristallisable. Le produit était d'ailleurs en trop faible proportion pour que l'étude en pût être faite.

Action de l'anhydride acétique sur la narcéine. — Chauffée à 120° avec trois fois son poids d'acide acétique anhydre, la narcéine s'est simplement déshydratée.

En opérant à la température de 140°, on a constaté un dégagement d'hypoazotide et une petite quantité de fumée rouge. Les produits renfermaient une base amorphe qui paraît être de la narcéine déshydratée, et de nombreux produits qui n'ont point été examinés.

La narcéine ne s'unit complétement avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique qu'autant qu'elle se trouve en présence d'un grand excès de cet acide.

Action de l'iodure d'éthyle sur la narcéine. — La narcéine a été chauffée à 100°, dans un tube scellé, avec de l'alcool absolu et deux fois le poids d'iodure d'éthyle nécessaire à la formation du composé $C^{46}H^{29}AzO^{18}$, C^4H^5I; le liquide reposé et refroidi n'a pas déposé de narcéine non modifiée; desséché, ce liquide a pris l'aspect d'un vernis très-soluble dans l'alcool à 90 p. 100; par le repos, cette solution alcoolique a déposé des cristaux granuleux d'éthyliodure. Bien que les liqueurs mères concentrées eussent cessé de donner des cristaux, le résidu de leur évaporation avait la même composition. Ces cristaux, dissous dans dix fois leur poids d'alcool bouillant à 90 p. 100, se sont déposés pendant le refroidissement sans avoir subi aucune modification, ce qui prouve que la stabilité de l'éthyliodure de narcéine est plus grande que celle du chlorhydrate de narcéine. C. Méhu.

Sur quelques dérivés alphatoluiques; par MM. Colombo et Spica (1). On sait que le toluène, $C^{14}H^8$ qu'on extrait des huiles de houille légères, ou en traitant l'acide toluique par la baryte ou l'acide benzoïque par la potasse, est un hydrocarbure homologue de la benzine $C^{12}H^6$. Il est liquide, incolore, inso-

---

(1) *Gazzetta chimica italiana*, t. V, p. 124.

luble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther, bout à 111°, est inflammable et a une odeur analogue à celle de la benzine. Il donne avec le chlore quatre dérivés chlorés, le *toluène monochoré* $C^{14}H^7Cl$, le *toluène bichloré* $C^{14}H^6Cl^2$, le *toluène trichloré* $C^{14}H^5Cl^3$ et le *toluène sexchloré*.

Le toluène se transforme en acide toluique $C^{16}H^8O^4$, en soumettant pendant longtemps le cyanure de toluényle $C^{14}H^7C^2Az$ à l'action d'une solution concentrée de potasse caustique. Le cymène traité par l'acide azotique donne également de l'acide toluique, sublimable en aiguilles blanches solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

M. Cannizzaro a obtenu un isomère de cet acide, *l'acide alphatoluique*, en oxydant l'éther benzocyanhydrique.

Si l'on distille, comme l'a fait M. Cannizzaro, un mélange d'alphatoluate et de formiate de chaux, on obtient l'*aldéhyde alphatoluique* $C^{14}H^8O^2$; c'est une huile incolore, possédant une odeur poivrée bouillant à 204°, se transformant au contact de l'air en acide toluique et se combinant au bisulfite de soude. M. Cannizzaro n'avait pas réussi cependant à préparer ce produit à l'état de pureté et, par conséquent, il n'avait pas pu le transformer en alcool alphatoluique. On sait que l'on a obtenu avec l'*aldéhyde toluique* et une solution alcoolique de potasse, l'*alcool toluique* correspondant $C^{14}H^{10}O^2$. Cet alcool est solide, blanc, cristallise en aiguilles; il fond à 58°,5 et bout à 217°.

MM. Colombo et Spica se sont proposé de préparer l'alcool alphatoluique par une autre voie, en transformant le nitrile alphatoluique ou cyanure de benzyle en la monamine correspondante et puis celle-ci en alcool. Le défaut de matière ne leur a pas permis jusqu'à présent de compléter leurs recherches, et ils ont dû se borner pour le moment à préparer la *monamine alphatoluique*.

Pour transformer le nitrile alphatoluique en amine, les auteurs ont opéré sur la combinaison du nitrile avec l'acide sulfhydrique; et comme ce composé n'a pas été décrit jusqu'à présent, ils en font connaître les principales propriétés.

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec dans une solution de cyanure de benzyle, obtenu par l'action du chlorure de benzyle sur le cyanure de potassium, il ne se

sépare aucune substance cristallisée même après longtemps; mais si l'on ajoute de l'eau il se précipite une huile qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. Ce produit, exprimé dans du papier buvard et cristallisé dans l'alcool constitue la *sulfamide alphatoluique pure*. Sa composition est représentée par la formule $C^6H^6, C^2H^2, C^2S^2, AzH^2$.

La sulfamide alphatoluique se présente en beaux cristaux prismatiques, incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 98°, tandis que son isomère obtenu avec le nitrile paratoluique ne fond qu'à 168°.

Ce composé, dissous dans l'alcool et traité par l'hydrogène naissant, perd son hydrogène sulfuré, se combine avec l'hydrogène et forme l'*amine alphatoluique*. Les auteurs ne l'ont pas obtenu à l'état de liberté, mais ils ont préparé avec ce corps et l'acide chlorhydrique un *chlorhydrate* qui cristallise en belles aiguilles, solubles dans l'eau, l'alcool et la benzine, fusibles au-dessus de 230°, en se décomposant. Lorsqu'on ajoute du chlorure de platine à la solution aqueuse de se sel, on obtient un *chloroplatinate* qui cristaillise en aiguilles d'un jaune citron, peu solubles dans l'eau bouillante, moins solubles dans l'alcool et l'éther. L'analyse de ce corps a conduit à la formule $(C^{12}H^6, C^2H^2, AzH^2, HCl)^2PtCl$.

Procédé facile pour reconnaître les falsifications du vin coloré artificiellement; par M. Lamattina. — Après avoir rappelé les divers procédés qui ont été proposés pour découvrir dans les vins la présence des matières colorantes étrangères, M. Lamattina recommande l'emploi du peroxyde de manganèse; il a observé que cet oxyde possède la propriété de décolorer complétement les vins naturels et qu'il n'exerce aucune action sur les matières colorantes qu'on y introduit par fraude, quelle que soit la matière colorante employée et l'époque à laquelle a eu lieu la coloration artificielle des vins. En effet, il a introduit, dans plusieurs échantillons de vins, diverses matières colorantes, et il les a essayés, les uns après quelques jours, les autres après plusieurs mois, et aucun ne fut décoloré par le peroxyde de manganèse. L'auteur propose donc avec une entière confiance l'emploi de ce composé pour dé-

couvrir dans les vins la présence des matières colorantes artificielles. Voici comment on doit procéder à cet essai :

On prend 100 grammes de peroxyde de manganèse du commerce que l'on réduit en poudre grossière; on l'ajoute à 100 grammes de vin suspect; on agite le mélange pendant un quart d'heure environ, puis on filtre à travers un double filtre. Le liquide qui passe est incolore si le vin est naturel, il est au contraire coloré s'il a été falsifié. Cet essai suffit pour constater si un vin a été coloré artificiellement.

Si l'on ajoute au vin décoloré du carbonate d'ammoniaque, ce sel produit une légère effervescence, due aux acides, et il donne un précipité blanc si le vin contient des sels de plomb, d'alumine ou de chaux. S'il renferme du cuivre, le précipité est d'un vert bleu clair soluble dans un excès de réactif; la liqueur se colore alors en bleu. Si le vin décoloré par le peroxyde de manganèse présentait une légère teinte rouge, le carbonate d'ammoniaque communiquerait au liquide une couleur brune plus ou moins verdâtre suivant la matière colorante employée.

Ce procédé a été essayé plusieurs fois, et l'on a obtenu des résultats conformes à ceux qui sont indiqués dans cette note.

POGGIALE

Dosage de la vanilline dans la vanille; par MM. F. TIEMANN et W. HAARMANN (1). — Les auteurs ont été conduits par des recherches fort intéressantes dont nous avons rendu compte antérieurement (voir ce recueil, t. XIX, p. 489, et t. XXII, p. 233 et 235) à établir une méthode de fabrication synthétique de la vanilline ou principe aromatique de la vanille. Pour répondre à un des besoins de l'industrie ainsi créée, ils ont cherché un mode de dosage de la vanilline.

La vanilline possède les propriétés d'un aldéhyde : lorsqu'on agite sa solution aqueuse ou éthérée avec du bisulfite de soude, on obtient, après quelque temps, des cristaux de la combinaison qu'elle forme avec le bisulfite; elle produit de même avec les hydrosulfites une combinaison tout aussi nette que la précédente, mais qui se distingue de celle-ci par une plus grande so-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1115.

lubilité dans l'eau. Il résulte de là qu'une solution d'hydrosulfite ou de bisulfite de soude dissout abondamment la vanilline et ne la cède pas à l'éther lorsqu'on l'agite avec ce dernier ; vient-on à décomposer le sel de soude par l'acide sulfurique, l'acide sulfureux peut être chassé presque complétement sous l'influence de la chaleur sans que la vanilline soit entraînée, et dès lors l'éther peut enlever à la liqueur tout le produit organique qu'elle renfermait en combinaison. Tel est le principe de la méthode de dosage que les auteurs appliquent de la manière suivante à l'essai des vanilles.

On prend de 30 à 50 grammes de vanille finement divisée que l'on introduit dans un flacon bouché à l'émeri, de grandes dimensions, avec 1 litre ou 1 litre et demi d'éther. On laisse macérer le mélange pendant sept ou huit heures en l'agitant de temps en temps. On sépare le liquide, que l'on remplace par une nouvelle dose d'éther (800 à 1,000 centimètres cubes), puis, après décantation, par une troisième (500 à 600 centimètres cubes). Autrement dit, on épuise complétement la vanille par l'éther. Le liquide obtenu ayant été évaporé au bain-marie jusqu'à ce que son volume ait été ramené à 150 ou 200 centimètres cubes, on agite le résidu dans un flacon bien bouché avec 100 centimètres cubes d'hydrosulfite de soude saturé et 100 centimètres cubes d'eau. Au moyen d'un entonnoir à robinet on sépare alors l'éther de la liqueur aqueuse, on l'agite de nouveau avec de l'hydrosulfite (1/2 dose), et l'on sépare encore une fois les deux liquides. Les solutions sodiques réunies sont dépouillées de certaines impuretés par agitation avec de l'éther pur, décantées une dernière fois, puis enfin décomposées par l'acide sulfurique dilué. L'acide sulfureux étant chassé du mélange par un courant de vapeur d'eau et le produit étant refroidi, on traite par 400 ou 500 centimètres cubes d'éther qui dissout toute la vanilline. En évaporant la solution éthérée, on obtient comme résidu la vanilline, que l'on pèse.

Par cette méthode, les auteurs ont analysé diverses vanilles du commerce et ont obtenu les résultats suivants :

Vanille du Mexique.	1,69 p. 100	de vanilline.
Vanille de Bourbon.	2,48	—
Vanille de Java.	2,75	—

La vanilline du Mexique, la plus recherchée de toutes, est, à beaucoup près, la moins riche en vanilline.

Sur quelques dérivés acétiques de la coniférine et de la vanilline; par MM. F. Tiemann et Nagajosi Nagai (1). — La coniférine est un glucoside, une combinaison de glucose avec l'alcool coniférylique; il était donc à prévoir qu'elle forme des éthers lorsqu'on la traite par l'anhydride acétique. On obtient surtout ainsi un dérivé tétracétique.

L'acide saccharovanillique (t. XXII, p. 235) donne de même un éther tétracétique.

L'acide vanillique se combine dans les mêmes conditions avec l'acide acétique, une molécule d'eau étant éliminée.

Enfin la vanilline donne de l'acétovanilline qui se combine à l'anhydride acétique en excès.

Formation synthétique de la vanilline; dérivés obtenus par réduction de cette substance; par M. F. Tiemann (2). — La vanilline, possédant les propriétés d'un aldéhyde, l'auteur a préparé l'acide correspondant, l'acide vanillique, en oxydant, non pas la vanilline elle-même, ce qui ne lui avait pas donné de résultat satisfaisant, mais la coniférine, c'est-à-dire le glucoside qui fournit la vanilline par dédoublement et oxydation. (Voir ce recueil, t. XXII, p. 233.) De nouvelles recherches ont établi la possibilité de passer directement de la vanilline à l'acide vanillique : il suffit d'exposer à l'air de la vanilline humide pour qu'elle fixe 2 équivalents d'oxygène et se transforme en acide vanillique. Toutefois cette réaction ne porte que sur une proportion très-faible de matière.

La réaction inverse, la transformation de l'acide vanillique en aldéhyde vanillique, peut être effectuée de la manière suivante: en distillant par petites portions de 2 ou 3 grammes un mélange de vanillate de chaux et de formiate de chaux, il passe un liquide qui, traité par le bisulfite ou l'hydrosulfite de soude, abandonne à ces composés de la vanilline. Le produit

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1140.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1123.

brut contient en même temps du gaïacol, ou méthylpyrocatéchine, lequel prend d'ailleurs naissance dans la distillation sèche du vanillate de chaux en présence d'un excès de chaux. Cette réaction constitue une synthèse complète de la vanilline : en effet, la vanilline peut être obtenue de l'acide vanillique, lequel n'est autre chose que l'acide protocathéchique diméthylé ; or l'acide protocatéchique a été formé au moyen de l'acide paraoxybenzoïque, qui lui-même s'obtient au moyen du phénol. (Voir t. XXI, p. 446.)

La réduction des aldéhydes fournit les alcools et parfois des produits intermédiaires. C'est ainsi que l'aldéhyde salicylique, sous l'influence de l'hydrogène naissant, donne de l'alcool salicylique, ou saligénine, et de l'hydrobenzoïne. L'hydrogène naissant agit dans le même sens sur la vanilline. La vanilline en suspension dans l'alcool faible étant soumise à l'action de l'amalgame de sodium, donne une liqueur rouge qui jaunit au bout de quelques jours. Après neutralisation de la soude par l'acide sulfurique, la liqueur se colore et des cristaux blancs se déposent peu à peu. Ces cristaux, décantés et lavés, sont insolubles dans l'éther, fort peu solubles dans l'eau et l'alcool même chauds. Toutefois ce dernier véhicule permet de les purifier par nouvelle cristallisation. Ils fondent vers 225° en s'altérant et ont une composition représentée par la formule $C^{32}H^{18}O^{12}$. Ils résultent de la fixation de H^2 sur 2 équivalents de vanilline. L'auteur appelle *hydrovanilloïne* ce nouveau composé.

$$\underset{\text{Vanilline.}}{2C^{16}H^{8}O^{6}} + H^2 = \underset{\text{Hydrovanilloïne.}}{C^{32}H^{18}O^{12}}.$$

L'eau mère obtenue après neutralisation par l'acide sulfurique étant agitée avec de l'éther, cède à celui-ci une matière huileuse jaune que l'on isole par volatilisation du dissolvant. Traitée à plusieurs reprises par des dissolutions dans l'eau et des séparations au moyen de l'éther, elle ne tarde pas à cristalliser. L'auteur considère ce produit comme étant l'alcool vanillique, toutefois il ne l'a pas analysé.

Par oxydation l'hydrovanilloïne et l'alcool vanillique régénèrent la vanilline.

Sur l'alcool coniférylique, produit du dédoublement de la coniférine par l'émulsine; par M. F. Tiemann (1). — On sait que la coniférine, sous l'influence de l'émulsine, se dédouble en glucose et en un composé $C^{20}H^{12}O^{6}$ qui, oxydé, donne de l'aldéhyde et de la vanilline $C^{16}H^{8}O^{6}$. (Voir t. XXII, p. 233.) Il était donc permis de supposer que le composé en question est de la vanilline éthylée. C'est ce que l'auteur a voulu vérifier. En traitant à l'ébullition par l'iodure d'éthyle en excès le produit obtenu en évaporant au bain-marie une solution alcoolique de vanilline et de potasse, l'on obtient une réaction complète après quatre heures. On distille l'alcool et l'iodure d'éthyle en excès, on étend d'eau et l'on agite avec de l'éther. La solution éthérée traitée par le charbon animal, puis évaporée, donne de l'éthylvanilline en grands cristaux incolores fusibles à 65°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Le corps ainsi préparé est l'aldéhyde éthylméthyl-protocatéchique. Oxydé, il donne l'acide éthylvanillique ou acide éthyldiméthyl-protocatéchique, fusible à 194°, identique au corps étudié sous ce nom par MM. Graebe et Borgemann. Le point important ici est que l'éthylvanilline est isomérique avec le produit de dédoublement de la coniférine, et non identique avec lui.

Il peut se combiner aux bases à la manière des phénols et possède en même temps les caractères des alcools, ce qui lui fait donner par l'auteur le nom d'alcool coniférylique. Traité par la potasse en fusion, il fournit de l'acide acétique et de l'acide protocatéchique. Chauffé avec de l'eau et de l'amalgame de sodium, il prend une odeur manifeste d'essence de girofle qui devient plus forte par l'addition d'un acide. Ces réactions indiquent entre l'alcool coniférylique et l'eugénol des relations très-étroites qui sont d'ailleurs établies par les expériences suivantes.

Formation de l'acide vanillique et de la vanilline au moyen de l'eugénol; par M. F. Tiemann (2). — Même

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1127.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 52.

sujet; par M. E. Erlenmeyer (1). — Les recherches de M. Tiemann ont été aidées par une observation de MM. Wassermann (2), qui a remarqué qu'en oxydant l'éthyleugénol, il se forme, en même temps que de l'acide éthylvanillique, un composé cristallisé doué de l'odeur de la vanille. Ce corps ne serait autre chose, d'après M. Tiemann, que l'éthylvanilline.

Ayant chauffé de l'eugénol avec de l'anhydride acétique, M. Tiemann a obtenu l'eugénol acétique, qui, oxydé en liqueur légèrement acide, lui a fourni de l'acide acétovanillique en grande quantité et un peu d'acétovanilline.

M. Erlenmeyer est arrivé au même résultat en traitant l'eugénol potassé par le permanganate de potasse. Il se forme un polymère cristallisé de l'eugénol et de la vanilline. L'auteur est porté à croire que c'est le polymère de l'eugénol qui engendre la vanilline par oxydation.

Dosage du chlore, du brome et de l'iode dans les composés organiques; par M. E. Kopp (3). — E. Kopp a indiqué le procédé suivant comme très-général et s'appliquant à tous les composés organiques.

On introduit dans un tube à analyse organique de petit diamètre, de 60 centimètres de longueur et fermé par un bout, un mélange de colcothar bien calciné et de matière à analyser, de manière à occuper à peu près le quart de la longueur du tube. On garnit la moitié de la partie restée vide dans le tube avec du fil de fer roulé en spirales et l'on emplit ensuite le tube avec du carbonate de soude pur et sec. Après avoir disposé le tube sur une grille à analyses, on porte au rouge le fer métallique, puis, peu à peu, le mélange d'oxyde de fer et de substance en chauffant d'abord les portions les plus voisines du métal et en avançant vers l'extrémité fermée du tube. L'oxyde de fer régularise la décomposition, il retient à l'état de sels la plus grande partie des éléments à doser; ce qui échappe est arrêté par le fer d'abord et en dernier lieu par le carbonate de soude. L'opération terminée, on laisse refroidir le tube et l'on traite

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 273.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIX, p. 387.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 769.

son contenu par l'eau : le carbonate de soude précipite tout le fer et retient en combinaison saline le chlore, le brome et l'iode. On filtre et l'on précipite la liqueur par l'azotate d'argent.

Sur l'identité de l'opianine et de la narcotine; par M. O. HESSE (1). — Engler (2) a extrait de l'opium d'Egypte un alcaloïde qu'il a pris pour de la narcotine et que Hinterberger (3) a considéré comme étant un alcaloïde particulier, *l'opianine*. Anderson considère l'opianine comme différente de la narcotine parce qu'elle renferme en moins le groupe hydrure d'opianyle $C^{20}H^{10}O^{8}$; d'autres chimistes, Gerhardt surtout, identifient l'opianine et la narcotine, quelles que soient les différences trouvées par Hinterberger entre les compositions des deux alcaloïdes.

M. Hesse a cherché à décider la question au moyen d'opianine préparée par M. Hinterberger.

L'alcaloïde constitue des prismes incolores, paraissant à la loupe bien identiques entre eux, et identiques à ceux que forme la narcotine pure en cristallisant dans l'alcool étendu, mais différents de ceux qu'elle produit dans l'alcool concentré.

L'acide sulfurique concentré agit sur l'opianine exactement comme sur la narcotine, en produisant les réactions connues pour cette dernière. Les solubilités dans l'alcool et dans le chloroforme, les pouvoirs rotatoires, les points de fusion (176°) sont identiques ainsi que les compositions élémentaires et les composés formés avec le chlorure de platine.

En un mot l'opianine et la narcotine sont identiques. Les différences observées antérieurement étaient dues à des impuretés.

E. JUNGFLEISCH.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 241.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 207.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXII, p. 319.

Le Gérant : GEORGES MASSON.

8410 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Cᵉ, rue Racine, 26.

Recherches sur les betteraves à sucre (deuxième année d'expérimentation); par MM. E. Fremy et P.-P. Dehérain.

Les recherches que nous avons entreprises sur les betteraves ont eu surtout pour but de déterminer quelle peut être la cause de la diminution notable de richesse que ces racines paraissent éprouver depuis quelques années, dans un grand nombre de localités.

Nous avons voulu examiner si cette modification de la betterave est due soit à un appauvrissement du sol, qui aurait perdu, par une culture mal dirigée, quelques-uns de ses éléments essentiels, soit à l'emploi d'engrais nuisibles ou insuffisants, soit au semis des graines de mauvaise qualité.

Pour résoudre ces diverses questions, qui intéressent à un si haut degré la science pure et ses applications à l'agriculture, nous avons institué une série d'expériences dans lesquelles les graines de betteraves, convenablement choisies, ont été cultivées dans des sols artificiels et sous l'influence d'engrais de composition connue.

Il nous a paru que, par cette méthode synthétique, il nous serait possible d'étudier et de mettre en évidence l'influence du sol, des engrais et de la race sur les propriétés saccharines des betteraves; ces études nous occupent déjà depuis deux années.

Les faits que nous avons eu l'honneur de communiquer à l'Académie l'an dernier ont établi les points suivants :

1° La nature chimique du sol, qu'il soit argileux, siliceux ou calcaire, ne paraît pas exercer une influence considérable sur la richesse saccharine des betteraves.

2° Dans un sol stérile, n'ayant reçu d'autre fumure que de l'azotate de potasse et du phosphate de chaux, dépourvu par conséquent d'humus, il est possible d'obtenir des betteraves normales pesant 700 à 800 grammes et contenant jusqu'à 16 p. 100 de sucre.

3° Un excès d'engrais azoté nuit à la formation du sucre dans les betteraves.

Ces points fondamentaux établis, il nous a été possible d'aborder la question suivante : dans quelle proportion faut-il donner à la betterave les sels qui servent à l'alimenter, et peut-on augmenter la quantité de sucre qu'elle produit en apportant des changements dans la nature et les proportions des engrais qu'on lui donne?

Pour résoudre cet important problème, il ne suffisait pas, comme nous l'avons fait l'an dernier, d'élever des betteraves provenant de graines du commerce, dans des sols artificiels et avec des engrais connus; il fallait employer, avant tout, des graines dont la qualité avait été constatée par des cultures précédentes. Ces graines, que nous devons à l'obligeance de MM. Vilmorin, appartiennent, l'une à la variété améliorée, l'autre à la variété blanche à collet rose.

Nos expériences ont été conduites simultanément au Muséum, dans notre jardin d'expérimentation, et à Verrières, sur une plus grande échelle, dans les cultures de MM. Vilmorin, qui ont bien voulu nous prêter le concours de leur longue expérience et qui ont cultivé les deux espèces de graines que nous avions choisies, en employant des engrais dont la nature et les doses avaient été indiquées par nous.

Dans les expériences exécutées au Muséum, nous avons modifié d'une manière notable les appareils que nous avions employés l'année dernière.

Les tonneaux ont été remplacés par de grands vases en grès percés par le bas et laissant écouler l'excès des dissolutions salines dont nous faisons usage; nous pouvions ainsi soumettre à l'analyse les liquides à leur sortie et nous assurer que les racines avaient toujours eu à leur disposition les engrais dont il s'agissait de déterminer l'efficacité. En les distribuant chaque jour à petites doses, pendant toute la durée de la végétation, nous étions certains d'alimenter la plante régulièrement, ce qui n'arrive pas quand on introduit dans le sol, au début de l'expérience, la totalité des sels donnés comme engrais, car les eaux d'arrosage peuvent les entraîner assez complétement pour que le végétal souffre bientôt d'une insuffisance de matières alimentaires.

Nous savions que certaines plantes, telles que le cresson, le

sarrasin, le haricot, parcourent toutes les phases de leur développement quand on maintient leurs racines dans des dissolutions convenablement étendues; nous avons essayé d'obtenir le même résultat avec les betteraves; elles ont vécu pendant quelque temps, en effet, dans des dissolutions salines et y ont même légèrement augmenté leur poids; mais au lieu de produire, comme d'habitude, leur grande racine pivotante, elles ont formé une masse considérable de chevelu, composé de radicelles d'égale importance et ne présentant pas de racine principale. Un passage régulier d'air au sein des liquides nutritifs n'a apporté aucun changement dans le phénomène: la racine saccharine de la betterave ne s'est pas produite. Cet insuccès nous paraît donner une nouvelle preuve de la justesse des observations de M. H. Mangon sur les propriétés physiques des sols; elles prouvent que certaines espèces ne puisent leurs aliments dans des dissolutions qu'autant que celles-ci imprègnent les éléments insolubles et poreux qui constituent tout sol arable.

Nos betteraves ont donc été placées dans des sols absolument stériles et soumises à l'action de dissolutions identiques, quant à la nature des sels, mais différentes quant à leurs proportions. Nous avons reconnu qu'un liquide contenant par litre 1 gramme de chlorhydrate d'ammoniaque, de superphosphate de chaux et de chlorure de potassium donné à raison de 100 centimètres cubes par jour, pendant toute la durée de la végétation, constituait une alimentation insuffisante pour une betterave placée dans un vase d'une contenance d'une cinquantaine de litres. En effet, les betteraves à collet rose sont restées petites; elles pesaient, au moment de l'arrachage, de 120 à 190 grammes; le poids des feuilles dépassait de beaucoup celui des racines, preuve d'une maturité incomplète.

Des dissolutions contenant 5 grammes de chacun des sels précédents, c'est-à-dire 15 grammes de matières solubles par litre, distribuées à raison de 100 centimètres cubes par jour, ont donné des résultats satisfaisants. Les betteraves sont arrivées au poids de 610 grammes; au moment de l'arrachage, le poids des feuilles était, comme dans les betteraves ordinaires,

bien au-dessous de celui de la racine; les racines contenaient 11 p. 100 de sucre.

En faisant usage, dans une autre série d'expériences, de dissolutions nutritives contenant 30 grammes par litre des mêmes engrais, nous avons reconnu que les betteraves qui présentaient d'abord une bonne apparence se flétrissaient et perdaient leurs feuilles. Il fallut suspendre les arrosages; le poids des racines est tombé à 267 grammes : elles ne contenaient que 6,6 p. 100 de sucre.

Il était donc évident que dans ce dernier cas la proportion d'engrais était trop forte et que, pour obtenir de bons résultats, il ne faut pas s'écarter beaucoup de la proportion de 15 grammes d'engrais par litre distribués à raison de 100 centimètres cubes par jour. Les dissolutions précédentes ne sont pas les seules que nous ayons employées; nous en avons composé d'autres dans lesquelles variaient les éléments nutritifs; nous avons fait dominer alternativement le sel ammoniac ou le phosphate de chaux, mais il nous a été impossible de constater un accroissement dans la richesse saccharine de nos betteraves. Nos meilleurs résultats ont toujours été obtenus à l'aide d'un mélange formé de poids égaux des trois éléments nutritifs; nous sommes loin d'affirmer cependant que ces proportions soient les plus avantageuses qu'on puisse employer : nous disons seulement que dans nos expériences de cette année, ce sont elles qui nous ont donné les meilleurs résultats.

Nous arrivons actuellement à l'observation qui, par son importance, nous paraît dominer toutes celles qui précèdent.

Il résulte de nos expériences et de nos analyses que les betteraves soumises à nos différents modes d'alimentation ont conservé, dans leur développement, les qualités natives qu'elles tenaient de leur graine, c'est-à-dire de leur race.

Dans plusieurs de nos expériences, des betteraves à collet rose et des betteraves améliorées ont été soumises exactement aux mêmes conditions : même sol stérile, mêmes engrais donnés en quantités égales, et cependant, dans l'un des cas, tandis que la betterave à collet rose renfermait 7,5 p. 100 de sucre, la betterave améliorée en accusait 16,2; dans un autre où l'ali-

mentation était plus azotée, la betterave à collet rose tombait à 5,5 p. 100 et la betterave améliorée à 13,4.

Nous nous trouvons donc ici en présence d'un résultat d'expérience qui nous paraissait mettre nettement en lumière l'influence de la race sur la faculté saccharine de la betterave.

Cette conclusion paraîtrait toutefois prématurée si elle ne s'appuyait que sur l'analyse des quatre betteraves précédentes provenant de nos cultures du Muséum, mais elle trouve une confirmation remarquable dans les expériences que M. Henri Vilmorin a bien voulu exécuter à Verrières d'après nos indications.

Les racines qu'il y a cultivées provenaient de quatre porte-graines : deux appartenaient à la race améliorée, deux à la race blanche à collet rose; les racines issues de ces quatre ascendants ont été élevées comparativement dans des parcelles sans excès de fumure, puis, au contraire, dans d'autres terrains où elles ont reçu une fumure exagérée de nitrate de soude. L'un des lots provenant d'une famille améliorée par sélection depuis de longues années, et qui porte sur le catalogue de Verrières le n° 848, donna, sans excès de fumure, des racines d'une grande richesse, renfermant 18,5 p. 100 de sucre.

La filiation de la seconde betterave améliorée, dite de l'Exposition, est étudiée depuis beaucoup moins longtemps : les graines donnèrent des racines d'une richesse moins constante; la moyenne des huit analyses exécutées est de 15,6; la plus riche renfermait 18 p. 100 de sucre; la plus pauvre 13,2.

Les deux lots de racines à collet rose donnèrent des nombres plus faibles ; la moyenne des six betteraves provenant du premier lot, qui porte le n° 32, est 12 24; celle du second (betterave dite de Verrières) est seulement de 10,91.

Nous avons prié M. Henri Vilmorin de donner à ces betteraves des quantités considérables de l'engrais azoté salin qui est le plus répandu aujourd'hui; on employa 800 kilogrammes d'azotate de soude à l'hectare; ils furent donnés sans addition ou mélangés au contraire à des doses croissantes de superphosphate, 400, 800 et 1,600 kilogrammes.

Sous l'influence de cette fumure excessive, la richesse en sucre de toutes les betteraves fut diminuée, et c'est là une con-

firmation remarquable de nos observations de l'an dernier; mais elle le fut en quelque sorte proportionnellement à la valeur de leurs ascendants. En effet, si nous fondons en une seule moyenne les seize analyses exécutées sur des racines provenant de chacun des quatre porte-graines désignés plus haut, nous trouvons que la betterave (848) qui avait fourni sans fumure des racines à 18,5 p. 100 de sucre, n'en donna plus que 15,5; que la seconde betterave améliorée, qui avait fourni sans fumure des racines à 15,6 p. 100 de sucre, n'en fournit que 13,6; enfin que le collet rose (32) donnant sans fumure 12,24 ne fournit plus que des racines à 9,7; que le collet rose (de Verrières) à 10,95 a donné des betteraves renfermant seulement en moyenne 8,8 p. 100 de sucre.

La valeur du porte-graine, constatée par la richesse des betteraves cultivées avec une fumure légère, est donc encore sensible sur les betteraves qui ont reçu des fumures exagérées; le procédé de culture suivi a modifié la composition de la betterave, *mais il n'a pas rendu méconnaissables les caractères qu'elle tenait de ses ascendants.*

C'est cette conclusion qui résume toutes les expériences que nous avons faites cette année; nous sommes heureux de reconnaître que nos observations s'accordent complétement avec celles que M. Peligot publie depuis longtemps sur la culture des betteraves et qui se rapportent à la sélection des graines.

Ce n'est donc pas à l'épuisement du sol que l'agriculteur doit attribuer l'appauvrissement de ses betteraves, mais bien au mauvais choix de la graine et à l'emploi exagéré des engrais azotés. Il doit choisir avant tout des races pour ainsi dire *fixées* et présentant une constance de composition constatée par les analyses répétées des porte-graines et de leurs descendants, ainsi que l'a pratiqué si judicieusement Louis Vilmorin.

Il est un dernier point sur lequel nous demanderons à l'Académie la permission d'appeler son attention, car il présente une grande importance au point de vue de la pratique agricole: nous avons reconnu que l'excès d'engrais azoté appliqué sur des betteraves de bonnes races diminue leur richesse saccharine sans doute, mais il leur laisse cependant de 15 à 13 p. 100 de sucre, et en outre il élève le rendement à l'hectare dans

d'assez fortes proportions pour que leur culture devienne rémunératrice.

Les chiffres obtenus à Verrières, où les racines sont l'objet de soins assidus, sont certainement plus élevés que ceux qu'on obtiendra en grande culture; mais, cette réserve faite, il est remarquable que les betteraves améliorées qui donnaient 25 tonnes à l'hectare, avec une très-faible fumure, en ont fourni 50 avec les doses d'engrais indiquées plus haut; les collets roses, qui donnaient, sans nitrate, 55 tonnes, sont montés à plus de 100,000 kilogrammes; mais leur qualité avait beaucoup baissé et leur traitement, pour l'extraction du sucre, eût été peu avantageux pour l'un des lots, onéreux pour l'autre.

En résumé, nos expériences de 1875 établissent les points suivants :

1° Des dissolutions salines, présentant des compositions identiques, agissent tout différemment sur les betteraves suivant que les racines plongent dans les dissolutions mêmes, ou suivant que celles-ci imprègnent un corps poreux.

2° En plaçant, dans des conditions de sol, d'engrais, d'arrosages identiques, des betteraves de races différentes, on obtient des racines de richesses très-différentes aussi.

3° Un excès d'engrais azoté abaisse la richesse saccharine de toutes les betteraves, mais celles qui proviennent d'une excellente race conservent encore une quantité de sucre telle que leur traitement reste très-avantageux.

4° Un excès d'engrais azoté appliqué sur les betteraves des races améliorées élève leur rendement à l'hectare et rend leur culture rémunératrice; il élève aussi le rendement des betteraves à collet rose, mais il diminue leur teneur en sucre et les fabricants ne peuvent les traiter sans s'exposer à des pertes sérieuses.

5° Pour produire sur une surface donnée le maximum de sucre dans des conditions avantageuses à la fois pour le fabricant et pour le cultivateur, il faut donc s'attacher avant tout au choix judicieux de la graine.

Végétation du maïs commencée dans une atmosphère exempte d'acide carbonique; par M. Boussingault.

Lorsqu'une graine est placée dans un sol humide, le premier symptôme de la vie végétale, la germination, ne tarde pas à se manifester. La radicule apparaît d'abord, puis la tigelle; la gemmule se tuméfie, et de ses lobes sortent des feuilles à l'état rudimentaire. En suivant le germe pendant ces évolutions, on constate que de l'oxygène de l'air est transformé en acide carbonique. Bientôt la tige porte des feuilles colorées en vert. L'appareil aérien est constitué pour remplir une fonction opposée à celle de l'appareil souterrain, la racine. En effet, les feuilles, pendant le jour, prélèvent du carbone sur l'atmosphère; aussi l'organisme augmente-t-il de poids. En l'absence de la lumière, c'est le contraire qui a lieu; les feuilles mêmes perdent du carbone comme en perdent l'embryon et les racines; aussi une plante, durant son existence, est-elle soumise à deux forces antagonistes, mais inégales, tendant, l'une à lui enlever, l'autre à lui fournir de la matière. Dans l'obscurité, seule, la force éliminatrice persiste. Ainsi des pois, du froment, mis à germer dans une chambre noire, ont donné, en six semaines, la température étant de 15 à 20 degrés, des plants grêles, rampants, à peine colorés, gorgés d'eau et ne renfermant pas au delà des 0,40 du carbone initial de la graine.

L'indice de l'assimilation, de l'accroissement est donc, dans les végétaux supérieurs, la coloration des feuilles, en un mot, l'apparition de la chlorophylle. De ces faits, que j'ai dû rappeler sommairement, il résulte que, la lumière n'agissant qu'en présence de l'acide carbonique, une plante, dans une atmosphère exempte de ce gaz, devrait se comporter comme si elle était plongée dans l'obscurité. Cependant il est constant que, dans cette situation, il est telle semence qui donne naissance à un végétal portant des feuilles colorées en vert et qui, dans une certaine limite, se développe comme à l'air libre, source intarissable d'acide carbonique. On doit alors se demander comment s'accomplit cette végétation, comment s'or-

ganisent les tiges, les feuilles dans un milieu privé de carbone. L'expérience que je vais décrire répondra, je crois, à cette question.

Dans un flacon plein d'air privé d'acide carbonique, d'une capacité de 10 litres, fermant à l'émeri, au fond duquel on avait déposé une couche de sable quartzeux, lavé, calciné et humecté ensuite avec de l'eau distillée bouillie pour en expulser les gaz, on a mis deux graines de maïs pesant ensemble $0^{gr},846$.

Deux autres graines de même origine, du poids de $0^{gr},885$, ont été analysées.

Dosage de l'eau : graines $0^{gr},885$, après dessiccation $0^{gr},777$, eau $0^{gr},108$.

On trouva, pour la composition du maïs sec, pour 1,000 : carbone $0^{gr},4447$, hydrogène $0^{gr},0636$, oxygène $0^{gr},4583$, azote $0^{gr},0154$, cendres $0^{gr},0180$.

Le 1er août, on avait introduit dans le flacon les deux graines pesant $0^{gr},846$; desséchées, elles eussent pesé $0^{gr},7428$ et auraient contenu : carbone $0^{gr},3303$, hydrogène $0^{gr},0473$, oxygène $0^{gr},3404$, azote $0^{gr},0114$, cendres $0^{gr},0134 = 0^{gr},7428$.

Les graines commencèrent à germer deux jours après avoir été enfouies dans le sable humide. Les plants se développèrent comme ils l'eussent fait à l'air libre.

Le 15 septembre au matin, chaque plant de maïs portait trois feuilles bien constituées, d'un vert foncé, et une feuille naissante. Les tiges avaient 24 centimètres de hauteur. Ainsi qu'il arrive dans un sol pauvre, les racines prirent une extension extraordinaire ; une des fibres détachée du chevelu mesurait 40 centimètres. On ne voyait aucune moisissure. La capacité limitée de l'appareil devint un obstacle à l'extension du végétal ; les feuilles, à leur extrémité, se repliaient sur elles-mêmes. Les substances minérales appartenant aux semences devaient être utilisées ; la végétation eût bientôt langui, et il serait arrivé ce que maintes fois j'ai observé, qu'un des plants, en mourant, aurait servi d'engrais au plant survivant. On mit fin à l'expérience.

Des graines il ne restait plus que les épispermes vides ; l'amidon, l'huile grasse, l'albumine qui en remplissaient les cel-

lules avaient été modifiés ou brûlés par une combustion respiratoire, et c'est sur l'un des produits de cette combustion, l'acide carbonique, que les feuilles pourvues de chlorophylle avaient agi pour en réintégrer le carbone dans l'ensemble de l'organisme qu'elles formaient quand elles étaient éclairées. C'est ce qu'établit nettement la composition de la récolte comparée à la composition des semences.

		Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.	Cendres
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Graines....	0,7428	0,3303	0,0473	0,3404	0,0114	0,0134
Plants....	0,6894	0,3046	0,0487	0,3109	0,0114	0,0138
Différences.	— 0,0534	— 0,0257	+ 0,0014	— 0,0295	0,0000	+ 0,0004

Durant cette végétation, il n'y a pas eu acquisition, mais perte de matière. On a dosé, dans les plants développés en six semaines, 0^{gr},0257 de carbone de moins que dans les graines. Il était resté, par conséquent, 47 centimètres cubes de gaz acide carbonique dans l'air ambiant ou dans l'eau imprégnant le sol et le tissu végétal. Il paraît évident que si, au lieu d'enlever les plantes de l'appareil le matin du 15 septembre, on les eût enlevées le soir, la perte en carbone aurait été moindre, parce que les feuilles en eussent assimilé pendant toute la durée du jour.

Ce que montre clairement cette expérience, c'est qu'une graine placée dans un sol stérile supportant une atmosphère stérile constitue d'abord, en germant, une atmosphère fertile, c'est-à-dire une atmosphère renfermant du carbone, au sein de laquelle, avec le concours de la lumière, les feuilles organisent de la chlorophylle et ensuite des matières amylacées et saccharines.

Dans la végétation normale, les feuilles ne se bornent pas à pourvoir la plante de carbone, centre et en quelque sorte pivot de tout principe immédiat; par l'aspiration qu'occasionne leur transpiration, elles amènent dans le végétal l'eau et les substances fertilisantes disséminées dans le sol : l'azote assimilable des nitrates et de l'ammoniaque, les bases alcalines, les phosphates. Il y a plus : ainsi que j'ai pu le reconnaître, les feuilles absorbent les composés ammoniacaux concrets dissous dans la rosée déposée à leur surface et, d'après les récents travaux

de M. Schlœsing, les vapeurs ammoniacales répandues dans l'air.

Les plantes récoltées après une végétation commencée dans une condition anormale devaient renfermer du sucre interverti et de la saccharose, puisqu'on a trouvé ces sucres dans des plants venus dans les mêmes circonstances : c'est que ces végétaux, malgré la faiblesse de leur constitution, étaient verts et complétement organisés. Or on sait, par des observations dues aux physiologistes les plus éminents, et je citerai Mohl, Nägeli, Hofmeister, Sachs, que les feuilles pourvues de granules de chlorophylle, exposées à la lumière et au contact de l'acide carbonique et de l'eau, donnent naissance à de l'amidon, à des sucres et autres substances analogues, telles que la mannite, la lactine, et en même temps à une émission d'oxygène. La présence ou l'absence du protoplasma coloré en vert établit donc réellement deux ordres de cellules : celles qui introduisent de la matière dans l'organisme, celles qui n'en introduisent pas, mais dans lesquelles les principes formés sous la double influence de la chlorophylle et de la lumière subissent, ainsi que les albuminoïdes, de profondes modifications, soit par oxydation, soit par l'intervention de ferments diastasiques. J'irai plus loin, en admettant que les changements accomplis dans les cellules végétales dépourvues de chlorophylle ont lieu aussi dans les cellules épidermiques et dans les fluides du règne animal; c'est pourquoi le foie, les poumons, le sang, le lait contiennent de la graisse, des sucres, de l'inosite, du glycogène découvert par notre illustre confrère M. Claude Bernard, et dont les propriétés, comme la composition, sont celles de l'amidon. Enfin, du manteau des Crustacés, des Arachnides, on retire de la cellulose.

Ces substances procèdent vraisemblablement des principes constitués dans la feuille, et, dans une cellule sans chlorophylle, dans une cellule animale, la saccharose peut devenir du sucre interverti; l'amidon, un corps gras, du glucose, de la dextrine; mais ces cellules ne sauraient engendrer aucune de ces substances; entendant ici, par création, la faculté de faire entrer, dans les êtres qui végètent ou qui respirent des éléments inertes, des éléments minéraux empruntés à l'air, à l'eau,

à la terre. Cette puissance créatrice, seul, le végétal la possède. C'est ce que nous avons exprimé, M. Dumas et moi, en disant: Les animaux ne créent pas, ils transforment uniquement les principes élaborés par les plantes.

Application du réactif ferrosopyrogallique au dosage des bicarbonates dans les eaux, ou à l'hydrocalimétrie; par M. le professeur E. JACQUEMIN.

On sait les services que rend en analyse la méthode dite *volumétrique*, qui s'applique à tant de cas et qui donne aux problèmes des solutions si précises en même temps que d'une exécution si rapide. Employée d'abord pour contrôler la pureté ou la valeur réelle des produits de l'industrie, puis substituée au procédé par voie sèche pour régler la fabrication des monnaies, elle a fini par se fixer définitivement dans la pratique générale de l'analyse chimique.

Ainsi la méthode volumétrique a considérablement simplifié l'étude des eaux minérales ou potables, et fait progresser par conséquent l'hydrologie, par l'usage successif de la sulfhydrométrie de Dupasquier, de l'hydrotimétrie de MM. Boutron et Boudet, et enfin de l'hydrocalimétrie de M. Glénard. C'est à cette dernière application que s'adresse mon réactif pyrogalloferrique; je vais donc la décrire pour que les chimistes qui s'occupent de l'analyse des eaux minérales puissent se prononcer sur la valeur de la substitution que j'ai l'honneur de soumettre à leur appréciation bienveillante.

M. Glénard appelle *hydrocalimétrie* la méthode d'analyse volumétrique qu'il a imaginée dans le but de déterminer la proportion des bicarbonates contenus dans les eaux minérales dites bicarbonatées; cette méthode n'est autre chose que l'alcalimétrie de Descroizilles et de Gay-Lussac, mais modifiée dans ses détails opératoires de façon à l'approprier au cas particulier.

Lorsque l'on considère la multiplicité des bicarbonates que l'on rencontre dans les eaux, bicarbonates de soude, de po-

tasse, de chaux, de magnésie, de fer et quelquefois de lithine, associés dans des proportions qui varient d'une source à l'autre, on s'explique difficilement le sens que peut avoir un titrage alcalimétrique exécuté sur un pareil mélange, et l'on se demande comment il est possible de traduire le résultat de la saturation par une liqueur titrée d'acide sulfurique. Mais M. Glénard, qui a si judicieusement choisi le bicarbonate de soude comme rapport, a montré que dans la pratique le degré ou titre possède une signification vraie, c'est-à-dire qu'il indique le poids réel des bicarbonates.

Cette coïncidence entre le titre hydrocalimétrique et le poids vrai des bicarbonates pris en bloc, que révèle ainsi l'expérience, peut paraître singulière au premier abord; mais en y réfléchissant on la trouve toute naturelle et on l'explique facilement. Le titre représente le poids total des bicarbonates par un poids équivalent de bicarbonate de soude; or, si l'on compare l'équivalent de ce dernier sel avec celui des bicarbonates qui se rencontrent le plus ordinairement réunis dans les eaux, on constate qu'il est une moyenne presque exacte des équivalents de bicarbonate de potasse, de soude, de chaux et de magnésie.

En effet, si l'on part de la formule générale des bicarbonates C^2O^4, MO adoptée par les hydrologistes, on trouve comme moyenne de ces équivalents le nombre 75,5, très-voisin de 75, équivalent du bicarbonate de soude. Que l'on admette au contraire la formule générale, plus exacte, C^2O^4, MO, HO, et l'équivalent 84 ainsi calculé du bicarbonate de soude restera fort rapproché de la moyenne 84,5. Enfin il est bien évident que les poids moléculaires des bicarbonates rapportés à une même atomicité produiront une moyenne 169, qui proportionnellement ne s'écartera pas davantage de 168, poids de la double molécule de bicarbonate de soude correspondant aux poids moléculaires des bicarbonates alcalino-terreux.

On conçoit dès lors que si ces quatre bicarbonates se rencontraient dans une eau en quantités proportionnelles à leurs équivalents ou à leurs poids moléculaires, leur poids total serait exprimé par un poids sensiblement égal de bicarbonate de soude. Or c'est presque le cas des eaux mixtes, dans lesquelles

les bicarbonates se divisent en deux parts sensiblement égales, l'une comprenant les bicarbonates de potasse et de soude, et l'autre ceux de magnésie et de chaux; dans le cas des eaux franchement calcaires, l'équivalent ou le poids moléculaire du bicarbonate de chaux est si peu éloigné de l'équivalent ou du poids moléculaire du bicarbonate de soude, que la présence d'un peu de bicarbonate de potasse suffit pour abaisser le titre et établir la concordance. Quant aux eaux bicarbonatées sodiques, elles se prêtent tout naturellement à l'affirmation du résultat et, par conséquent, à la justification du procédé hydrocalimétrique.

M. Glénard opère sur 10 centimètres cubes d'eau minérale, qu'il introduit dans un matras et colore avec trois gouttes de solution d'un bon tournesol. Il introduit ensuite la liqueur titrée sulfurique, à l'aide d'une burette de Mohr jaugeant 10 centimètres cubes divisés en 200 parties, et fait bouillir de temps en temps pour chasser l'acide carbonique qui communique au liquide une teinte vineuse fort gênante, parce qu'on est tenté de la confondre avec la teinte finale pelure d'oignon. Il cesse d'ajouter la liqueur normale sulfurique dès que la teinte rouge pelure d'oignon persiste à l'ébullition, et note la quantité de liqueur consommée, pour en tirer le poids des bicarbonates contenus dans l'eau.

Modification du procédé hydrocalimétrique. — Cette nécessité de faire bouillir l'eau que l'on analyse pour éviter l'incertitude où vous laisse la teinte vineuse due à l'acide carbonique, m'a fait songer à substituer à la teinture de tournesol mon réactif ferrosopyrogallique, qui donne une coloration bleu violacé si foncée pour peu que l'eau renferme de bicarbonates, et dont la teinte ne varie pas en présence de l'acide carbonique mis en liberté par l'effet de la liqueur normale sulfurique. On apprécie d'ailleurs avec la plus grande facilité l'instant où la saturation est accomplie, par un changement de couleur très-saisissable, puisque la liqueur vire presque instantanément du bleu violacé au brun clair. Il suffit de quelques essais avec une eau bicarbonatée artificielle, liqueur titrée de bicarbonate de soude, pour acquérir très-vite l'habitude de saisir le temps d'arrêt, que l'on peut contrôler du reste en

plongeant dans le liquide un papier bleu de tournesol, dont la nuance ne doit pas changer, car la teinte brune légère d'arrêt indique exactement le point de saturation ou de neutralité parfaite.

Les eaux minérales bicarbonatées légèrement acidules gazeuses virent assez rapidement au bleu violet, malgré l'acide carbonique libre, et se prêtent par conséquent à une détermination hydrocalimétrique immédiate. Il n'en est pas de même d'une eau très-gazeuse, telle que l'eau gazeuse artificielle des pharmaciens de Nancy, faite avec de l'eau potable bicarbonatée calcaire : le réactif n'y fait rien paraître, mais le liquide exposé à l'air, perdant insensiblement son acide carbonique, se colore en violet qui se prononce de plus en plus, et paraît déjà très-foncé alors que l'on observe encore un dégagement de bulles d'acide carbonique.

Au point de vue pratique l'inconvénient d'un excès d'acide carbonique n'est pas un obstacle, puisqu'il n'y a qu'à agiter dans un grand flacon, pendant quelques minutes, l'eau que l'on veut analyser pour en dégager l'acide carbonique, dans une mesure telle que la réaction pyrogalloferrique se manifeste très-nettement, et que la détermination avec la liqueur normale sulfurique se fasse avec la plus grande exactitude.

Composition de l'acide normal. — On peut se servir, pour la liqueur normale, d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique indifféremment. Il est toujours aisé de ramener l'acide chlorhydrique par exemple au degré voulu, en le graduant d'abord par rapport à une liqueur titrée de carbonate de soude sec, auquel cas la pesée ne laisserait pas plus d'incertitude que celle de l'acide sulfurique, si l'on n'avait pas la ressource d'une mesure exacte en volume. Mais l'usage a consacré en quelque sorte l'emploi de l'acide sulfurique, et je conseille d'autant plus de s'y conformer que tout chimiste a dans son laboratoire la liqueur normale destinée à l'alcalimétrie, à 100 grammes par litre, dont il suffira d'employer 100 centimètres cubes pour faire un litre de liqueur normale hydrocalimétrique. Chaque centimètre cube de cette liqueur sature 0,015305 de bicarbonate de soude (C^2O^4NaO), et par conséquent le dixième de centimètre cube de la burette de Mohr correspond à 0,0015305 de bicarbo-

nate de soude. Si l'on veut rapporter les résultats à la formule plus rigoureuse C^2O^4, NaO, HO, on ne perdra pas de vue que chaque centimètre cube de la même liqueur correspond à 0,017145, et par conséquent chaque dixième de centimètre cube à 0,0017145 de bicarbonate de soude de cette formule.

Pour la facilité des calculs on peut préparer spécialement une liqueur normale sulfurique dont chaque dixième de centimètre cube employé représentera un milligramme de bicarbonate de soude, soit 10 grammes par litre, et, suivant que l'on voudra traduire les résultats dans la forme traditionnelle ou dans la forme plus exacte, on préparera le litre de liquide acide soit avec 6gr,533 d'acide sulfurique, soit avec 5gr,833.

On sait que l'acide sulfurique, même après ébullition préalable, peut encore retenir un peu d'eau, et qu'il en absorbe des traces pendant la pesée ; aussi est-il indispensable de vérifier son titre au moyen d'une solution de carbonate de soude contenant dans le premier cas 7gr,066 de ce sel pur et bien sec par litre, et dans le second 6gr,309. Des volumes égaux de ces solutions devront se saturer réciproquement; mais s'il fallait davantage d'acide sulfurique, on noterait la différence et l'on en tiendrait compte dans les calculs. Je suppose que pour saturer 10 centimètres cubes de la liqueur alcaline, qui correspond à 10 grammes de bicarbonate de soude par litre, il soit nécessaire d'employer 10cc,4, ou 104 dixièmes de liqueur normale sulfurique, on déterminera par le calcul le poids de bicarbonate de soude correspondant à un dixième de centimètre cube, et on l'inscrira pour s'en servir de multiplicateur. Or, pour l'exemple que j'ai pris, il n'y a qu'à poser la proportion suivante :

$$\frac{0,1}{104} = \frac{1}{x}, \text{ d'où } x = \frac{0,1 \times 1}{104} = 0,00096.$$

Ainsi cette fraction décimale 0,00096 représente la quantité de bicarbonate de soude saturée par un dixième de centimètre cube de cette liqueur titrée sulfurique, soit 0,0096 par centimètre cube, ou 0,096 pour les 10 centimètres cubes.

Pratique de l'hydrocalimétrie par le réactif pyrogalloferrique. — Toute eau colorable en bleu violet par mon réactif

pyrogalloferrique est censée contenir des bicarbonates. Cependant les eaux infectées par l'altération de matières organiques peuvent contenir de l'ammoniaque qui les colore dans le même sens, de sorte que pour conclure avec certitude il est indispensable de s'assurer par le réactif de Nessler de l'absence des produits ammoniacaux. Quant aux eaux chargées d'acide carbonique, si l'effet n'est pas immédiat, il suffira, suivant l'observation que j'ai faite plus haut, de les abandonner à l'air libre ou de les agiter pour amener l'apparition de la couleur.

L'intensité de la coloration guidera dans les quantités d'eau à soumettre au dosage volumétrique. Ainsi, pour une eau potable, il faut opérer sur 200 à 250 centimètres cubes environ. C'est le volume qui m'a servi pour mes analyses des eaux de Nancy, après avoir vérifié l'exactitude du procédé que je propose par de nombreux essais avec des liqueurs titrées alcalines à divers degrés.

Lorsqu'il s'agit d'une eau minérale, le volume d'eau à soumettre au dosage hydrocalimétrique peut rester sensiblement le même pour des eaux comme celles de Contrexéville, Vittel ou Martigny-les-Bains, mais devra être singulièrement réduit pour les eaux alcalines telles que celles de Vals ou de Vichy. Dans ces cas, 10 à 20 centimètres cubes suffisent; mais l'intensité de la coloration est si grande qu'il faut y ajouter au moins 250 centimètres cubes d'eau distillée pour saisir exactement le passage du violet au brun clair.

Je prépare mon réactif, au moment de m'en servir, par mélange de volumes égaux de liqueurs titrées d'acide pyrogallique et de perchlorure de fer à raison de 5 grammes par litre du premier et 2 grammes du second. Le perchlorure de fer des pharmacies, marquant 30° Æ B, contient 26 p. 100 de perchlorure réel; il faut donc 7^{gr},50 à 8 grammes de ce produit pour préparer un litre de liqueur ferrugineuse titrée à 2 p. 1,000 de perchlorure réel. Si cette liqueur se conserve indéfiniment, il n'en est pas de même de la solution pyrogallique, qui au bout de quelques jours brunit à l'air; aussi convient-il de ne peser que 50 centigrammes de pyrogallol et de les dissoudre dans un matras jaugé à 100 centimètres cubes, puis de les mélanger à 100 centimètres cubes de liqueur de perchlorure. Ces 200 centimètres

cubes de réactif serviront à dix ou vingt déterminations hydrocalimétriques, puisque 20 centimètres cubes ou même 10 suffisent par essai. Le réactif se trouble du jour au lendemain, comme je l'ai déjà dit (1), mais, après avoir écarté ce dépôt de purpurogalline par filtration, on peut encore s'en servir pendant une quinzaine de jours.

On place donc l'eau à analyser dans un vase à précipiter disposé sur une feuille de papier blanc; on y ajoute 10 centimètres cubes du réactif, on mélange avec une baguette de verre et on laisse monter la couleur pendant quelques minutes; puis on y fait arriver la liqueur normale sulfurique, contenue dans une pipette de Mohr graduée en dixièmes de centimètre cube, goutte à goutte, en agitant avec la baguette; lorsque l'expérience touche à sa fin la teinte violette s'atténue, puis tout à coup vire au brun clair. La lecture du nombre de divisions employées et une multiplication donnent le chiffre de bicarbonate trouvé, que l'on traduit en poids par litre.

Utilité de l'hydrocalimétrie.— M. Glénard n'appliquait l'hydrocalimétrie qu'à l'analyse des eaux minérales dites bicarbonatées; mais la substitution, que je propose, du réactif ferrosopyrogallique à la teinture de tournesol en permet l'application à l'analyse des eaux de puits, de sources ou de rivières, parce que la couleur développée par mon réactif au contact de traces de bicarbonates est intense, tandis que quelques gouttes de tournesol ne donnent à 250 centimètres cubes d'eau ordinaire qu'une coloration difficilement appréciable.

Ce procédé d'analyse si facile et si rapide rendra possible l'étude du régime des sources et des variations qu'elles peuvent ressentir dans leur composition, suivant telle ou telle circonstance. C'est ainsi que j'ai pu suivre la décroissance du bicarbonate de chaux dans les eaux de sources qui alimentent la ville de Nancy, pendant la période des pluies de février et de mars 1876, tandis qu'avec les anciens modes, qui réclament trop de temps, je ne me serais jamais décidé à entreprendre un pareil travail.

---

(1) *Le Pyrogallol en présence des sels de fer*, Comptes rendus de l'Académie des sciences, 8 septembre 1873 (*Journal de pharmacie et de chimie*).

Le poids brut des divers carbonates n'est pas la seule application qui ressorte de ce procédé de dosage volumétrique : on peut, par deux opérations successives, aller plus loin et apprécier très-approximativement les proportions relatives des bicarbonates alcalins et des bicarbonates terreux contenus dans une eau. En effet, la détermination générale terminée, on évapore un même volume d'eau à siccité, on fritte très-légèrement le résidu pour détruire les bicarbonates, puis on reprend par de l'eau distillée et l'on filtre. Les carbonates de chaux et de magnésie sont ainsi écartés, tandis que la dissolution renferme ceux de potasse et de soude, que l'on dose ensuite séparément. Le titre des bicarbonates alcalins retranché du titre général fournit, par différence, le poids des bicarbonates terreux.

Cependant je crois devoir faire remarquer que cette application, en apparence fort précieuse, ne saurait répondre à toute espèce de cas, et qu'il faut se garder de lui attribuer une importance trop absolue. En effet, par l'évaporation à siccité et la fritte légère qui suit, les bicarbonates de potasse et de soude ont été, eux aussi, décomposés par la chaleur en acide carbonique et en carbonates, qui, si l'eau renferme du sulfate de magnésie et de chaux, donneront naissance à des carbonates de chaux et de magnésie et à des sulfates de potasse et de soude, de telle sorte que la seconde détermination pourrait fort bien ne donner aucun résultat ou conduire à des conclusions inexactes.

Mais il est un avantage de l'hydrocalimétrie autrement évident, c'est que si l'on a pris le poids du résidu de l'évaporation après décomposition des bicarbonates, on n'aura qu'à en retrancher le poids des carbonates pour connaître par ce fait la proportion des autres éléments salins de l'eau. Or, sachant qu'un gramme de bicarbonate de soude représente 0,7066 de carbonate neutre, on n'aura qu'à résoudre la proportion suivante pour savoir le poids des carbonates :

$$\frac{0{,}7066}{1} = \frac{T}{x}, \text{ d'où } x = \frac{0{,}7066 \times T}{1},$$

ce qui revient à multiplier le titre général par 0,7066.

Recherche de l'alcool vinique dans les mélanges et notamment en présence de l'esprit de bois; par MM. Alf. Riche et Ch. Bardy.

Dans une précédente communication (1) nous avons fait connaître une méthode qui permet de déceler et même de doser dans une certaine mesure l'alcool méthylique en présence de l'alcool vinique.

Aujourd'hui, nous proposons une solution pratique du problème inverse, la recherche de l'alcool vinique dans un mélange et spécialement dans les produits très-impurs, à base d'alcool méthylique, désignés sous le nom de *méthylènes*.

La méthode repose sur les principes suivants. Les aldéhydes font passer au violet la couleur rouge de la fuchsine, c'est-à-dire des sels de rosaniline (M. Lauth).

D'après nos expériences, le méthylal, l'acétal possèdent la même propriété. Cette couleur résiste énergiquement à l'action de l'acide sulfureux qui décolore la fuchsine avec facilité.

Comme l'aldéhyde vinique se produit dans un grand nombre de circonstances, et que, au contraire, l'aldéhyde méthylique semble ne se former que dans des conditions toutes spéciales, nous avons pensé qu'on pourrait arriver à discerner la présence de l'alcool vinique dans l'alcool méthylique en produisant l'aldéhyde du premier au moyen d'agents d'oxydation, qui ne détermineraient pas la formation de l'aldéhyde méthylique.

La distillation de ces alcools avec le permanganate de potasse et l'acide sulfurique réalise cette condition; car le produit obtenu avec l'alcool ordinaire colore la fuchsine en violet tandis que le liquide fourni par l'alcool méthylique reste sans se colorer. Cette différence constitue un moyen de distinguer les deux alcools lorsqu'ils sont en quantité notable, mais il manque de sensibilité, parce que l'alcool vinique, sans s'oxyder aussi énergiquement que l'alcool méthylique, qui donne nais-

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, t. XXI, p. 469.

sance à un abondant dégagement d'acide carbonique, fournit cependant de notables quantités d'acide acétique; pour donner au procédé l'extrême sensibilité dont il est question plus loin, il est nécessaire d'agir à froid.

La question se complique encore lorsque l'alcool vinique est mélangé, non pas à l'alcool méthylique pur, mais aux méthylènes commerciaux, parce qu'ils contiennent de l'aldéhyde vinique, et d'autres produits mal déterminés qui, colorant la fuchsine en violet, doivent rentrer dans la classe des aldéhydes. Dès lors, il est nécessaire de détruire ces matières. Nous atteignons ce but par une distillation en présence de l'acide sulfurique, distillation qui retient aussi la glycérine et diverses substances attaquables par l'acide permanganique qui sont introduites frauduleusement dans les alcools du commerce. Nous avons imaginé à cet effet un petit alambic qui perme d'opérer en quelques instants, et cet appareil, ainsi que les réactifs, est contenu dans un nécessaire peu volumineux.

A. *Le liquide pèse 80° au moins à l'alcoomètre.* — C'est le cas de tous les alcools commerciaux. On en prend 4 centimètres cubes qu'on verse dans le ballon de l'alambic où l'on fait tomber ensuite avec précaution 6 centimètres cubes d'acide sulfurique ordinaire. Après avoir chauffé un instant ce vase à la main, on ajoute 10 centimètres cubes d'eau, on ferme l'appareil, on chauffe, et l'on recueille 7 à 8 centimètres cubes dans l'éprouvette graduée où l'on a mis 10 centimètres cubes d'eau. On introduit dans l'éprouvette 5 centimètres cubes d'acide sulfurique à 21° B. et 10 centimètres cubes de permanganate de potasse à 4° B. Après trois à cinq minutes, le liquide ayant fortement bruni, on y verse 4 centimètres cubes d'hyposulfite de soude à 33° B., puis 4 centimètres cubes d'une solution de fuchsine à $0^{gr},02$ par litre.

B. *Le liquide pèse moins de 80° à l'alcoomètre.* — On l'étend d'eau de façon à l'amener à 5°, on en prend 30 centimètres cubes qu'on distille avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, et l'on en recueille 12 centimètres cubes qu'on additionne successivement de 4 centimètres cubes d'acide et des autres réactifs à la dose donnée ci-dessus.

Dans ces conditions l'esprit de bois donne un liquide blanc

jaunâtre, tandis que, s'il est accompagné d'alcool vinique, la liqueur prend des colorations violacées d'autant plus intenses que ce dernier est en plus grande quantité. L'opération dure quelques minutes. La mesure des réactifs se fait sans difficulté, parce que l'éprouvette porte des traits correspondant aux quantités à introduire.

L'acétone, l'acide formique, l'alcool isopropylique ne fournissent pas de coloration dans les conditions qu'on vient d'indiquer. Il n'en est pas de même des alcools propylique, butylique et amylique; ce fait n'a pas d'importance dans la pratique, parce que ces alcools n'existent pas à l'état isolé dans le commerce et ne se rencontrent que dans l'alcool vinique; cependant nous avons tenu à résoudre la question, même dans ce cas exceptionnel. L'alcool est ramené à 5°, et traité successivement par 5 centimètres cubes d'acide, 5 centimètres cubes de permanganate, 2 centimètres cubes d'hyposulfite et 4 centimètres cubes de couleur; les alcools méthylique, butylique et amylique donnent une liqueur jaune soufre; l'alcool propylique fournit une teinte gris verdâtre, et l'alcool vinique produit la coloration violette. Cette réaction est tellement sensible, qu'il n'est pas téméraire de penser que la légère nuance obtenue avec l'alcool propylique est due à des traces d'alcool vinique restant dans le liquide.

La recherche de l'alcool vinique dans l'eau peut se faire aisément, dans un cours, par exemple, sans qu'il soit nécessaire de faire usage des liquides titrés dont on a indiqué la composition. On prend quelques centimètres cubes d'alcool qu'on étend de leur volume d'eau environ. On ajoute trois à quatre gouttes d'acide sulfurique, quelques centimètres cubes de permanganate de potasse; puis, lorsque le mélange s'est troublé après une ou deux minutes, on décolore la liqueur par l'hyposulfite de soude. Si l'on y introduit alors un peu de fuchsine très-étendue, le liquide se colore en violet instantanément, ou au bout de quelques minutes si la dose de l'alcool était très-faible, tandis que l'eau pure, traitée de la même façon, donne un liquide jaune soufre.

La sensibilité de cette réaction est telle, qu'elle permet de

reconnaître dans l'eau la présence d'une quantité d'alcool vinique moindre que 1 millième.

Sulfure de mercure cristallisé par voie humide; par M. C. Méhu.

La solution de soude caustique concentrée (lessive des savonniers), même bouillante, ne dissout pas le sulfure de mercure. La plus minime addition de soufre ou d'un sulfure alcalin au mélange précédent lui donne au contraire la faculté de dissoudre une proportion sensible de sulfure de mercure.

Le sulfure de mercure ne se dissout pas non plus dans le monosulfure de sodium en solution concentrée et bouillante; un alcali caustique libre est donc nécessaire à la solubilité du sulfure mercurique dans les sulfures alcalins.

Le sulfite neutre de soude et l'hyposulfite de soude, en solutions concentrées et bouillantes, avec ou sans un grand excès de soude caustique, ne dissolvent pas le sulfure de mercure.

Les proportions de monosulfure alcalin et de soude caustique que l'expérience m'a démontrées capables de dissoudre la plus grande quantité de sulfure mercurique sont celles-ci :

1 équivalent de monosulfure de sodium,
1 équivalent de soude caustique,
1/2 équivalent de sulfure de mercure.

Les quantités suivantes, qui répondent à très-peu près à la formule en équivalents, évitent d'ailleurs tout calcul :

Monosulfure de sodium cristallisé.	2 parties.
Lessive des savonniers (D = 1,33).	2 —
Sulfure de mercure pulvérisé (rouge ou noir).	1 partie.

Ces proportions donnent une solution complète ; la *liqueur mercurielle sulfo-alcaline* filtre bien à travers le papier ; sa couleur est orangée ; elle est d'autant moins colorée que le monosulfure de sodium dont on s'est servi est plus parfaitement exempt de polysulfure, et d'un rouge d'autant plus foncé qu'elle est plus riche en polysulfure. Étendue d'eau, cette liqueur dépose du sulfure de mercure noir et amorphe ; si le volume d'eau employé est très-considérable, la liqueur ne

retient presque plus de mercure. La soude, la potasse à l'état caustique, employées en suffisantes quantités, peuvent empêcher le dédoublement de la liqueur mercurielle et la précipitation du sulfure de mercure par l'eau.

Si l'on verse une solution d'un acide minéral ou organique dans la liqueur mercurielle sulfo-alcaline, elle donne un dépôt immédiat de sulfure de mercure noir et amorphe; l'acide sulfhydrique produit le même effet. Les acides minéraux et organiques agissent à la fois sur l'alcali libre, qu'ils saturent, et sur le sulfure alcalin, qu'ils détruisent, car il se dégage de l'acide sulfhydrique. Dans le cas particulier de l'acide sulfhydrique, l'alcali caustique libre est transformé en sulfure alcalin et le sulfure mercurique se dépose, puisqu'il n'y a plus la proportion nécessaire d'alcali libre pour le maintenir en solution.

Les bicarbonates alcalins agissent comme l'acide carbonique libre; ils précipitent du sulfure mercurique noir et amorphe.

Pour obtenir des cristaux de sulfure de mercure, j'abandonne à l'air la liqueur mercurielle sulfo-alcaline dans un vase simplement recouvert d'un papier à filtrer. L'acide carbonique de l'air sature lentement l'alcali caustique et dégage de l'hydrogène sulfuré du sulfure alcalin; il se dépose d'abord des cristaux volumineux, incolores et souvent de formes parfaites, nageant dans le liquide, faciles à reconnaître pour du carbonate de soude cristallisé. Desséchés sur l'acide sulfurique, ces cristaux retiennent du sulfure alcalin et jusqu'à 5 p. 100 de sulfure de mercure; exposés à l'air pendant un ou plusieurs mois, ces cristaux brunissent à mesure qu'il s'en sépare du sulfure de mercure en cristaux rouges ou bruns, quelquefois grisâtres. Ces cristaux de sulfure mercurique sont d'autant plus volumineux et de formes plus régulières qu'ils se sont formés plus lentement au sein de masses liquides ou cristallisées plus volumineuses.

Il n'est nul besoin de séparer de la liqueur sulfo-alcaline les croûtes cristallines au fur et à mesure de leur formation pour en obtenir du sulfure mercurique cristallisé; il suffit de laisser le plus lentement possible s'effectuer l'absorption de l'acide carbonique de l'air par la liqueur mercurielle sulfo-alcaline. Il se dégage de l'acide sulfhydrique en même temps que

l'acide carbonique est absorbé ; aussi, quand la séparation du sulfure mercurique est complète, la solution de la croûte cristalline ne renferme plus ni alcali caustique libre ni sulfure alcalin.

La présence d'un polysulfure dans le monosulfure alcalin est à éviter, car elle ne donnerait le plus souvent qu'un sulfure mercurique grisâtre, grenu, ressemblant à l'oxyde de cuivre préparé par le grillage de la planure, à peu près dépourvu de transparence et de formes cristallines nettes. Le polysulfure alcalin laisse déposer, en même temps que le sulfure métallique, du soufre prismatique insoluble dans le sulfure de carbone, et dont il est difficile de le débarrasser par des lavages à l'eau et au sulfhydrate d'ammoniaque. Au contraire, la liqueur mercurique sulfo-alcaline est-elle très-peu colorée, aussi exempte que possible de toute trace de polysulfure, elle donne des cristaux nets de sulfure mercurique par une longue exposition à l'air.

Les cristaux de sulfure de mercure obtenus par voie humide possèdent les propriétés chimiques du sulfure précipité et du cinabre sublimé. Vus au microscope, ils ont la forme générale du prisme hexagonal dont le quartz est le type le plus vulgaire; souvent on n'observe qu'une table à six côtés qui semble une pyramide ou le résultat de la section du prisme hexagonal par un plan perpendiculaire à son axe principal; dans d'autres cas, le prisme hexagonal terminé par deux pyramides à six faces se montre tout entier; la forme rhomboédrique me paraît très-fréquente, mais, à cause de la petitesse des cristaux et de leur peu de transparence elle est assez difficile à vérifier. Beaucoup de cristaux sont opaques ou à peu près opaques, les autres ont une couleur rouge hyacinthe pareille à celle du verre d'antimoine examiné par transmission. Ces cristaux artificiels ont donc les formes connues des petits cristaux de cinabre que l'on rencontre quelquefois dans la nature. J'ignore jusqu'à présent si les cristaux artificiels jouissent du pouvoir rotatoire signalé par M. Des Cloizeaux dans les cristaux naturels.

Il existe probablement une ou plusieurs combinaisons définies de sulfure de mercure avec les sulfures alcalins; je n'en

décris aucune parce que leur facile décomposition par l'eau m'a empêché jusqu'à ce jour d'obtenir des produits purs.

Pour cette raison, je ne saurais regarder comme nettement défini le corps (KS,HgS+5HO) décrit par Brunner (1). Encore moins puis-je admettre comme une espèce chimique le sel vert KS, 2HgS obtenu par M. Schneider (2) en si faible quantité qu'il n'a pu ni le purifier ni le reproduire. L'analyse de ce dernier produit ne correspond d'ailleurs qu'imparfaitement à la formule qu'en donne son auteur; aussi me permettrai-je à ce sujet les remarques suivantes.

J'ai observé presque constamment, à la surface des vases dans lesquels j'ai abandonné pendant un long temps la liqueur mercurique sulfo-alcaline, la formation d'une couche mince, presque transparente, d'un vert foncé magnifique, et, guidé par les indications précédentes, j'ai fait mille efforts pour isoler une certaine quantité de ce produit, mais toujours en vain. Cette étude m'a conduit à considérer le composé de M. Schneider comme un mélange de sulfure de mercure, de sulfure de fer et de sulfure alcalin. En effet, cette matière verte, toujours en proportion relativement très-faible, est du sulfure de fer dans un grand état de division, provenant de l'emploi d'un monosulfure de sodium impur, légèrement ferrugineux, comme le commerce le livre habituellement.

Toutes les fois que j'ai constaté des traces de ce composé vert, ayant parfois l'apparence d'une dissolution parfaite due à un excès d'alcali, si j'ai jeté ce liquide sur un filtre, je n'ai recueilli qu'une liqueur incolore ou à peu près incolore, et j'ai pu vérifier la présence du fer dans le contenu du filtre, et tout particulièrement sa facile solubilité dans l'acide chlorhydrique.

Rien de plus aisé d'ailleurs que la production de cette belle coloration verte sans faire intervenir aucune trace mercurielle. Il suffit de faire bouillir dans une capsule de porcelaine quelques grammes de lessive des savonniers et d'y ajouter une très-petite quantité de protosulfure de fer récemment précipité pour obtenir une solution rouge et colorer la surface de la

---

(1) *Annalen der Physik und Chemie, von Poggendorff*, 1829, t. XV, p. 596.
(2) Même recueil, 1866, t. CXXVII, p. 488.

capsule en rouge foncé. Vient-on à jeter le liquide rouge dans une masse d'eau relativement considérable, la combinaison se détruit, il se dépose du sulfure de fer, de couleur verte s'il est en couche mince, et noire s'il se rassemble en plus grande proportion. Quant à la capsule rougeâtre, le contact de quelques gouttes d'eau lui communique une belle coloration verte, partout où la couche de sulfure de fer est suffisamment mince.

On obtient le même résultat en chauffant un protosel de fer, le protocitrate par exemple, avec un très-grand excès de monosulfure de sodium cristallisé ; la capsule sèche reste tapissée par un produit rouge que le contact de l'eau rend vert. On peut varier de mille façons la production de ce produit vert, l'obtenir même en solution verte, mais il est difficile de le conserver à l'air.

En résumé, toutes les fois qu'une minime quantité de sulfure de fer se sépare de sa combinaison avec les alcalis ou les sulfures alcalins, ce corps a une couleur verte intense et une assez grande stabilité en présence des sulfures alcalins et des alcalis. C'est ce sulfure vert qui me paraît l'unique cause de la coloration du composé mercuriel décrit par l'auteur allemand.

La cristallisation du sulfure de mercure ne s'effectuant qu'avec une extrême lenteur, je n'ai pas obtenu jusqu'ici de cristaux assez volumineux pour en faire l'étude physique complète. Mais la voie m'est ouverte, je reviendrai donc sur ce sujet dans un avenir plus ou moins éloigné, et je traiterai en même temps quelques autres points de la question.

Sur les échanges d'ammoniaque entre les eaux naturelles et l'atmosphère; par M. Th. SCHLŒSING (1).

J'ai publié (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXI, p. 209), au sujet du partage de l'ammoniaque entre l'air et l'eau, un premier tableau d'expériences dans lesquelles l'air contenait $0^{mg},06$ d'alcali par mètre cube. Cette proportion était voisine

(1) Note présentée à l'Académie des sciences.

du maximum que j'ai observé dans l'atmosphère; il convenait donc de poursuivre les études avec de l'air beaucoup plus pauvre, afin d'obtenir des mesures applicables aux phénomènes naturels. Ce sont les résultats de ces nouvelles recherches que je viens soumettre à l'Académie:

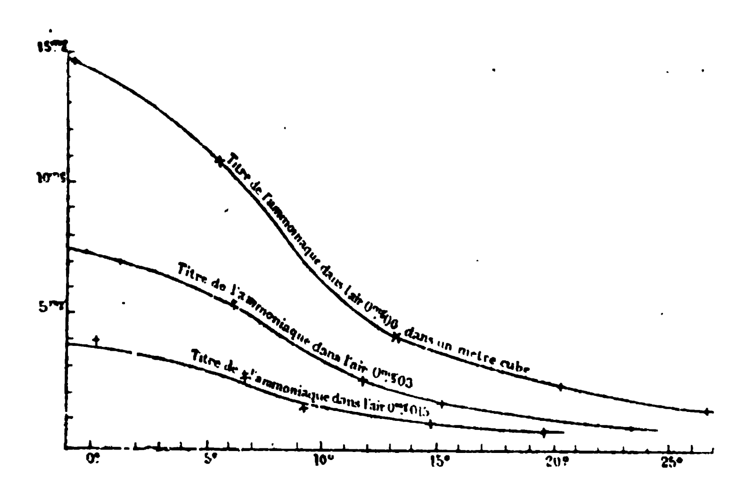
Série I (déjà publiée, mais revue). 0mg,06 amque dans 1mc d'air.		Série II. 0mg,03.		Série III. 0mg,015.	
Température.	Ammoniaque dans 1 litre d'eau.	Température.	Ammoniaque dans 1 litre d'eau.	Température.	Ammoniaque dans 1 litre d'eau.
°	mg	°	mg	°	mg
— 0,8	14,6	— 0,1	7,37	0,2	3,76
+ 5,4	10,86	+ 1,1	7,17	6,6	2,69
13,2	4,21	6	5,46	9	1,63
20,2	2,45	11,8	2,45	14,8	0,96
26,7	1,35	15,4	1,69	19,6	0,5
		23,4	0,81		

Dans ces expériences, j'ai opéré exclusivement avec l'eau de mer.

Les résultats des trois séries peuvent être représentés par trois courbes, que j'ai construites en prenant les températures pour abscisses et les quantités d'ammoniaque dans 1 litre d'eau pour ordonnées.

On peut constater, sur ces courbes, que les trois données qui correspondent à une même température sont sensiblement proportionnelles aux trois titres 0mg,06, 0mg,03, 0mg,015, comme si la loi d'absorption des gaz par les liquides trouvait ici son application ordinaire. Cependant cette même loi était en défaut dans mes expériences antérieures, lorsque le titre de l'air s'élevait à 0mg,25, 0mg,50, 1 milligramme d'ammoniaque par mètre cube. Il serait possible d'expliquer cette contradiction par des différences de constitution des carbonates produits, selon le degré de dilution de l'alcali dans l'eau; mais je ne veux pas m'arrêter sur ce sujet. Acceptant les faits tels que l'expérience les donne, je constate que, dans des expériences où le titre de l'air était comparable à celui de notre atmosphère, les échanges d'ammoniaque ont été réglés sensiblement par la loi d'absorption: j'admettrai donc à l'avenir que la quantité d'ammoniaque

dissoute par l'eau est proportionnelle, à la surface du globe, à la quantité d'alcali contenue dans l'air, lorsque l'équilibre de tension est établi.



Il y a donc entre ces deux quantités, pour une même température, un rapport constant que mes expériences permettent de calculer pour 16 températures différentes. Voici le type de l'un de ces rapports :

$$r = \frac{\text{ammoniaque dans 1 mètre cube d'air}}{\text{ammoniaque dans 1 litre d'eau}}.$$

(Je prends le mètre cube pour unité de volume d'air, afin d'éviter l'accumulation des décimales dans l'expression des rapports.)

Prenant pour ordonnées les seize rapports et pour abscisses les températures, j'ai construit une courbe et j'ai eu la satisfaction de voir les extrémités des ordonnées tomber très-près du tracé moyen indiqué par leur ensemble. Voici, d'après ma courbe, la table des rapports pour chaque degré de température compris entre 0 et 26°.

0....	0,004	7...	0,0063	14...	0,0151	21...	0,0281
1....	0,0041	8...	0,0072	15...	0,0166	22...	0,0310
2....	0,0042	9...	0,0083	16...	0,0184	23...	0,0339
3....	0,0044	10...	0,0095	17...	0,0202	24...	0,0368
4....	0,0046	11...	0,0108	18...	0,0222	25...	0,0398
5....	0,0050	12...	0,0122	19...	0,0242	26...	0,0438
6....	0,0055	13...	0,0136	20...	0,0263		

Grâce à cette table, je suis maintenant en mesure de résoudre les problèmes les plus intéressants sur les échanges d'ammoniaque entre l'air, la pluie, les brouillards, les mers...

L'ammoniaque, condensée par une même quantité d'eau, croît rapidement, à mesure que la température s'abaisse. J'aurai à revenir sur ce point quand je comparerai les pluies d'hiver et d'été. On voit encore combien on se trompe quand on s'imagine que l'ammoniaque d'un nuage se condense presque entièrement dans une pluie.

On admet généralement que la pluie entraîne non-seulement l'ammoniaque des nuages, mais encore celle de l'air qu'elle traverse. Cela peut et doit être pour le nitrate d'ammoniaque, sel dénué de tension, comme l'a démontré M. Boussingault, et flottant dans l'air à l'état de poussière ; mais, quant au carbonate, il est certain que la pluie peut en prendre, en céder ou passer sans modifier sa proportion dans l'air, selon les richesses et les températures respectives des nuées où elle prend naissance et des couches d'air qu'elle rencontre en tombant. En réalité, les dosages continus de l'ammoniaque aérienne, que j'ai institués depuis près d'une année, montrent que les chutes de pluie font varier le titre de l'air, tantôt en plus, tantôt en moins ; ces variations disparaissent dans les moyennes.

Deuxième communication. — Le titre de la pluie reçue près du sol n'apprend rien sur celui des régions de l'atmosphère où elle s'est formée ; mais, si elle était recueillie au sein même des nuages, on serait certain de l'équilibre de tension entre elle et l'air ambiant, et son titre pourrait servir dès lors à déterminer celui des nuages. Supposons, par exemple, que, la température

étant de 15°, la pluie contienne 2 milligrammes d'ammoniaque par litre, on posera

$$\frac{\text{Ammoniaque dans } 1^{mc} \text{ d'air}}{2^{mg}} = r_{15^\circ} = 0{,}017 \text{ (d'après ma table des rapports),}$$

d'où ammonioque dans 1^{mc} d'air = 0^{mg},034.

Des expériences de ce genre poursuivies dans les stations de montagne donneraient de précieux renseignements sur le titre des régions nuageuses de l'atmosphère.

De même nous pourrions souvent mesurer la tension ammoniacale des couches inférieures de l'air, en profitant des condensations d'eau qui nous sont offertes sous la forme de rosée ou de brouillard. Le mode de formation graduelle de la rosée et la finesse des gouttelettes du brouillard sont des garanties de l'équilibre ammoniacal entre l'air et ces liquides, et l'on peut appliquer en toute sécurité la formule précédente. Ainsi, dans son mémoire classique sur l'ammoniaque des eaux météoriques, M. Boussingault donne la quantité moyenne de 5 milligrammes par litre, pour l'ammoniaque des rosées recueillies au Liebfrauenberg : la température devait être d'environ 10°; nous posons donc

$$\frac{\text{Ammoniaque dans } 1^{mc} \text{ d'air}}{5^{mg}} = r_{10^\circ} = 0{,}0095,$$

d'où ammoniaque = 0^{mg},048.

2° Les considérations qui précèdent sont le développement de la question posée dans ma précédente note : quand un refroidissement survient dans une masse d'air saturée d'humidité, comment l'ammoniaque se partage-t-elle entre cet air et l'eau résultant de la condensation de la vapeur ? Je vais maintenant supposer que la masse d'air éprouve une série de refroidissements successifs, et qu'il s'y fait une série correspondante de condensations, par conséquent aussi une série de partages d'ammoniaque. On demande quels sont les titres successifs des eaux de condensation, combien d'alcali est absorbé par la totalité de ces eaux, combien il en reste dans l'air.

On m'accordera que cette question présente une analogie évidente avec celle de l'élimination continue de l'ammoniaque par les pluies dans les masses d'air qui, progressant de l'équa-

teur aux pôles, abandonnent leur vapeur condensée sur leur route. Toutefois, il faut reconnaître que les faits naturels sont bien plus naturels que l'hypothèse où je me place.

Dans sa course vers les régions froides, l'air des régions chaudes se mélange avec des couches d'air situées au-dessus ou au-dessous de son niveau, il s'élève ou s'abaisse ; par conséquent, la tension de l'ammoniaque y varie avec sa dilatation ou sa contraction ; il rase les océans et les continents et entre en rapport avec eux. Son titre est donc certainement modifié autrement que par des condensations d'eau successives ; mais on admettra bien que la solution de notre problème indiquera au moins le sens général des phénomènes naturels.

Voici quel serait le partage entre l'air et la pluie, dans une couche nuageuse qui, cheminant d'une région tiède vers une région froide, à une hauteur constante, sans mélange avec les couches d'air voisines, se refroidirait de 20° à 1°,2.

Températures successives.	Ammoniaque dans 1gr d'eau.	Ammoniaque dans 1mc d'air.	Températures successives.	Ammoniaque dans 1gr d'eau.	Ammoniaque dans 1mc d'air.
18°,9. . .	0,040A	0,960A	11°,3. . .	0,059A	0,664A
17,85. . .	0,042	0,918	9,8. . .	0,064	0,600
16,72. . .	0,044	0,847	8,2. . .	0,071	0,529
15,6. . .	0,047	0,827	6,2. . .	0,079	0,450
14,3. . .	0,050	0,777	3,8. . .	0,081	0,369
12,8. . .	0,054	0,723	1,2. . .	0,072	0,297

Ammoniaque totale condensée dans tous les grammes d'eau (12). . . . . 0,703A, soit env. $\frac{2}{3}$
Ammoniaque restant finalement dans 1 mètre cube d'air. 0,297A, » $\frac{1}{3}$

Les causes perturbatrices que j'ai eu soin de signaler modifient, sans aucun doute, les partages qu'on pourrait calculer comme le précédent, dans diverses hypothèses de température ; mais, si j'en juge par mes observations quotidiennes, leur influence ne va pas jusqu'à renverser le sens des phénomènes.

On remarquera, dans le tableau précédent, que la quantité d'alcali condensée dans chaque gramme d'eau croît à mesure que la température diminue, malgré l'appauvrissement graduel de l'air ; cela nous fait comprendre comment les pluies d'hiver,

bien que débitées par des nuages déjà refroidis, sont cependant aussi et même plus riches que les pluies d'été, ainsi que l'ont démontré les recherches instituées à Lyon par Bineau, à Paris et en Alsace par M. Boussingault, à Rothamsted par MM. Lawes et Gilbert, par M. Bretschneider en Silésie, et par d'autres observateurs en d'autres lieux.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Rapport sur un mémoire de M. E. Bourgoin, *présenté à l'Académie des sciences sous le titre de « Recherches dans la série succinique »* ; par M. BERTHELOT.

L'Académie nous a chargés, M. Cahours et moi, d'examiner un travail présenté par M. Bourgoin, professeur agrégé à l'École de pharmacie, et relatif à l'étude de la série succinique.

L'acide succinique est l'un des composés les plus intéressants de la chimie organique, tant par ses caractères propres et par la simplicité de sa composition que par les composés dont il dérive ou qui peuvent être formés par son intermédiaire.

Obtenu d'abord par la distillation du succin, et déjà connu au moyen âge, l'acide succinique fut retrouvé depuis dans divers végétaux; on sait que M. Pasteur l'a rencontré même dans le vin et parmi les produits accessoires de la fermentation alcoolique.

Sa formation artificielle fut d'abord obtenue par l'oxydation des corps gras et du blanc de baleine, c'est-à-dire par la destruction de composés plus compliqués; mais c'est à MM. Piria et Dessaignes que nous devons les premières expériences qui ont établi des relations simples entre l'acide succinique et les composés organiques renfermant le même nombre d'équivalents de carbone; ils ont préparé l'acide succinique en 1847 et 1850, tant en oxydant l'acide butyrique par l'acide nitrique,

qu'en réduisant le malate de chaux et l'asparagine, autre dérivé malique, par la fermentation. L'acide succinique se trouvait ainsi rattaché, d'une part, à l'acide butyrique, vis-à-vis duquel il offre les mêmes relations que l'acide oxalique à l'égard de l'acide acétique ; et, d'autre part, à l'acide malique, l'un des acides organiques les plus importants et les plus répandus dans la végétation. Les travaux de MM. Dessaignes, Schmitt et Kekulé, il y a seize ans, donnèrent une netteté et une généralité plus grandes à ces relations, en établissant que l'action réductrice de l'acide iodhydrique transforme à volonté l'acide tartrique en acide malique, et l'acide malique en acide succinique. Ces trois acides ne diffèrent les uns des autres que par une proportion décroissante d'oxygène. Disons encore que l'un de nous, par une action réductrice plus énergique du même agent, a transformé récemment l'acide succinique en acide butyrique : ce qui complète le cycle des métamorphoses.

C'est ainsi que l'on fut conduit à la synthèse des acides malique et tartrique, réalisée en 1860 au moyen des dérivés bromés de l'acide succinique, par MM. Perkin et Duppa, l'une des plus belles découvertes de notre temps ; car elle a montré comment les acides naturels contenus dans les végétaux peuvent être changés les uns dans les autres et même formés synthétiquement.

La synthèse totale de ces trois corps dépendait dès lors de celle de l'acide succinique, qui fut elle-même effectuée par M. Maxwell Simpson, au moyen de l'éthylène et de son dérivé cyanique.

Les travaux de M. Bourgoin ajoutent, à notre avis, un grand nombre de faits importants et nouveaux à l'histoire théorique et pratique de l'acide succinique.

En effet, M. Bourgoin a étudié les conditions dans lesquelles on peut changer directement l'acide succinique en acide malique, acide que l'on obtient aussi par la déshydratation de l'acide malique. L'examen de ces conditions l'a conduit à la découverte de deux acides nouveaux, les acides oxymaléique et dioxymaléique, corps bien définis, nettement cristallisés, et dont l'existence étend sur ce point le domaine de la théorie.

Cette découverte se rattache elle-même à celle de l'acide tri-

bromosuccinique, et à l'étude de ses dérivés, parmi lesquels l'auteur signale un nouveau bromure d'éthylène bromé, isomérique avec deux corps déjà connus, et dont la formation fournit une nouvelle vérification des relations entre l'acide succinique et l'éthylène.

En résumé, M. Bourgoin a apporté de nombreuses et importantes contributions à l'étude de la série succinique; il a enrichi la science d'observations nombreuses, exécutées avec beaucoup de sagacité, de soin et de précision, et exposées avec une grande clarté d'idées et de style.

Nous proposons à l'Académie de donner son approbation au mémoire de M. Bourgoin, et de vouloir bien en autoriser l'insertion dans le *Recueil des savants étrangers.*

Sur les lois qui régissent les réactions de l'addition directe (suite); par M. L. Markownikoff (1).

J'ai essayé de montrer que la formule CH^3, CH (OH), CH^2 Cl, donnée par moi à la chlorhydrine propylénique formée par l'addition C^3H^6 + ClOH, s'accorde mieux avec les recherches des divers chimistes qu'avec celles de M. Henry. Je vais maintenant donner quelques détails sur mon travail relatif à l'oxydation de cette chlorhydrine, travail que la publication de M. Henry m'a décidé à reprendre. La chlorhydrine que j'ai employée pour ces expériences a été préparée par une méthode un peu différente de celle que j'ai indiquée précédemment :

J'ai pris, cette fois, l'acide hypochloreux plus concentré; j'ai saturé de chlore un mélange de 65 parties d'oxyde de mercure jaune et de 35 parties de glace concassée ; pour faire absorber complétement l'excès de chlore, j'ai agité le liquide avec une nouvelle quantité d'oxyde, et je l'ai filtré à l'amiante. L'acide ainsi préparé absorbe facilement le propylène quand on l'agite avec ce gaz. J'introduisais ordinairement la solution dans une fiole fermée par un bouchon traversé par deux tubes, dont l'un plongeait dans le liquide ; l'autre, plus court, était

---

(1) Voir ce recueil, t. XXII, p. 435.

muni d'un robinet, et servait à faire sortir l'air qui s'accumulait dans la fiole pendant l'opération. La fiole, bien refroidie, communiquait avec un gazomètre qui contenait du propylène. Après la saturation de l'acide, je purifiais la monochlorhydrine par la méthode que j'ai décrite. J'ai obtenu ainsi 75 grammes de chlorhydrine pure, bouillant à 125°,8 sous la pression ordinaire; après correction, j'ai trouvé pour point d'ébullition 127°,7.

Pour oxyder la chlorhydrine, j'en versais 20 à 25 grammes dans un mélange d'acide sulfurique très-étendu et de bichromate de potasse en quantité un peu plus grande que ne l'indique l'équation

$$C^3H^7ClO + O = C^3H^5ClO + H^2O.$$

Quand le liquide commence à s'échauffer, on le place dans l'eau pour éviter une réaction vive. Pendant toute la durée de l'oxydation, il se dégage de l'acide carbonique. La réaction terminée, on sépare l'eau mère de l'huile qui surnage par décantation. Pour sécher le produit, j'employais la potasse fondue, mais elle était attaquée par la substance, qui la convertit partiellement en KCl. A la première distillation, le produit commence à passer au-dessous de 100° : la portion obtenue de 115 à 128° est la plus abondante. Après quelques distillations fractionnées, j'obtins à 120°,5 ou 121°,5 presque la moitié de la substance. L'analyse de cette portion a donné 37,34 pour 100 de chlore.

En distillant l'eau mère, on peut obtenir encore une quantité notable du même produit. Je continuais la distillation jusqu'à ce que le liquide passé dans le récipient et saturé de sulfate de soude sec ne donnât plus de gouttes huileuses. On sature alors le tout de sulfate de soude, qui sépare toute l'huile dissoute. L'analyse de la partie bouillante à 120°,5 ou 121°,5 a fourni des résultats tout à fait satisfaisants : 37,95 ou 38,03 pour 100 de chlore; la formule C^3H^5ClO donnerait 38,37 pour 100. Voici les propriétés de ce corps :

C'est un liquide un peu oléagineux, ordinairement incolore, mais parfois se colorant en brun, comme l'acétone monochlorée, ce qui provient probablement de quelques impuretés.

Son odeur ne se distingue pas de celle de la monochloracétone ; elle est faible, mais très-irritante. Son point d'ébullition est à 120°,5-121°,8, tandis que celui de la monochloracétone est à 118-119°. Cette différence s'explique facilement par la réaction du corps avec les alcalis caustiques. Cette réaction prouve positivement que le produit analysé n'était pas entièrement pur. Il était impossible de le débarrasser complétement de la chlorhydrine par la distillation fractionnée d'une quantité de la substance brute, qui, dans diverses expériences, ne dépassait pas 10 grammes, et la différence, dans la composition quantitative des deux corps, n'est pas assez grande pour pouvoir être indiquée par l'analyse.

Pour décider si le corps était de l'aldéhyde propionique monochlorée, comme l'affirme M. Henry, ou bien de l'acétone monochlorée, comme je l'ai dit ailleurs, j'ai comparé ses réactions avec celles de la monochloracétone, préparée directement avec l'acétone, par l'action du chlore : je n'ai remarqué aucune différence notable.

Dissolution du platine dans l'acide sulfurique, *pendant l'opération industrielle de la concentration ;* par M. SCHEURER-KESTNER.

Dans son rapport sur l'exposition de Londres de 1862, M. A. W. Hofmann a fait mention de quelques expériences que je lui avais communiquées, sur l'usure du platine des alambics qui servent à la concentration de l'acide sulfurique. Depuis cette époque, j'ai continué mes observations, et ce sont les résultats qu'elles m'ont fournis que j'ai l'honneur de communiquer à l'Académie.

L'action de l'acide sulfurique sur le platine varie avec la pureté, et surtout avec la concentration de l'acide produit dans les alambics. La présence des composés nitreux, dans l'acide qu'on introduit dans le vase distillatoire, augmente considérablement l'attaque du platine, dont la perte de poids double ou triple, suivant les quantités de ces composés qui se trouvent

dans les liquides évaporés. A mesure qu'on élève le titre de l'acide sulfurique fourni par l'alambic, la dissolution du platine augmente, jusqu'à devenir dix fois plus forte lorsqu'on prépare de l'acide monohydraté.

L'acide sulfurique du commerce, à 66° B., renferme ordinairement de 93 à 94 centièmes d'acide monohydraté ; mais, depuis quelques années, des fabrications nouvelles exigent la préparation d'acide plus concentré, et l'on trouve aujourd'hui, dans le commerce, de l'acide à 97 et 98 centièmes ; aussi les alambics en platine n'ont-ils plus la durée qu'ils avaient autrefois. On peut se demander si l'usure observée tient simplement à une action mécanique, ou si le platine est réellement dissous. Les expériences suivantes répondent à cette question.

La présence des composés nitreux, dans les liquides acides fournis par les chambres de plomb, favorise beaucoup la dissolution du platine. Un alambic qui avait servi pendant deux ans à la concentration de l'acide sulfurique dans la fabrique de produits chimiques de Thann, a perdu 120^{kg},295, tandis qu'on y avait concentré 4,309,000 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B., de concentration ordinaire (c'est-à-dire renfermant de 63 à 94 pour 100 d'acide monohydraté). Il a donc disparu, pendant cette opération, 2^{gr},839 de platine par tonne d'acide. L'acide introduit dans le vase distillatoire était souillé de composés nitreux. Afin de détruire les composés nitreux, je me suis servi de sulfate d'ammoniaque, conseillé par Pelouze pour la purification de ce produit. La dissolution du platine s'est immédiatement amoindrie, et est tombée, dans l'année suivante, à 2^{kg},490 pour une production de 1,843,000 kilogrammes d'acide, soit à 1^{gr},220 de platine pour 1,000 kilogrammes d'acide. Dans les années suivantes, l'acide introduit dans l'alambic renfermait de l'acide sulfureux ; il était donc exempt de composés nitreux. La dissolution du platine est descendue à 0^{gr},923 par 1.000 kilogrammes d'acide concentré; pour une production de 17,516,000 kilogrammes d'acide, la perte du poids de la chaudière en platine n'a été que de 16^{gr},178.

Il ne semble pas que la présence de petites quantités d'acide chlorhydrique, dans l'acide des chambres, influe d'une ma-

nière sensible sur la dissolution du platine, qui se montre constante, quel que soit le degré d'impureté de l'azotate de sodium ou de l'acide nitrique employés pour la préparation de l'acide sulfurique. Mais le degré de concentration de l'acide produit, aussitôt qu'on dépasse les limites de l'acide à 94 pour 100, appelé *acide commercial ordinaire*, exerce sur le métal une action bien plus considérable. Nous avons vu que la préparation de l'acide à 94 pour 100 enlève, au vase distillatoire, une quantité de platine égale à environ 1 gramme par tonne d'acide. Lorsqu'on augmente sa concentration de manière à atteindre 97 à 98 pour 100 d'acide monohydraté, la dissolution du platine dépasse 6 grammes par tonne. Dans un alambic de platine, dont la chaudière pesait primitivement 30 kilogrammes, on a évaporé 180,000 kilogrammes d'acide amené à 97-98 pour 100 : la perte de poids du métal a été de $6^{gr},070$ par tonne d'acide. Une deuxième expérienee, faite sur une quantité équivalente, a donné $6^{gr},650$ de platine par tonne.

Lorsqu'on prépare de l'acide renfermant de 99 1/2 à 99 3/4 pour 100 d'acide monohydraté, la dissolution du platine va jusqu'à 8 et 9 grammes par tonne d'acide ; pour une production de 102,000 kilogrammes d'acide à 99 1/2 pour 100, la chaudière a perdu 861 grammes de platine, soit $8^{gr},444$ par tonne.

Sur le cyanure cyanate de chloral; par M. C. O. Cech.

En mélangeant des parties équivalentes, en solutions étendues, d'hydrate de chloral, de cyanate de potasse et de cyanure de potassium, il se produit une violente réaction avec abondant dégagement d'acide cyanhydrique. On obtient ainsi une huile qui se solidifie bientôt et forme de fines aiguilles blanches, souvent très-longues. Ces cristaux sont solubles dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique glacial, le sulfure de carbone et l'eau; ils fondent à 80°. Ce corps se dépose en aiguilles de la solution alcoolique par addition d'eau, fond sur la lame de platine avec dégagement d'acide cyanhydrique et d'isonitrile. L'analyse lui a fait donner la formule $C^4H^3Cl^3Az^2O^2$, qui cor-

respond à un corps composé de chloral, d'acide cyanhydrique et d'acide cyanique :

$$C^2HCl^3O + CAzH + CAzOH = C^4H^2Cl^3Az^2O^2,$$

et par suite comme un produit d'addition des acides cyanique et cyanhydrique avec le chloral.

Cette combinaison se produit en effet par l'action du cyanate de potasse sur le cyanure de chloral. Tous les essais pour donner à la réaction précédente une autre signification, et au corps une autre constitution, sont demeurés sans effet; les produits de décomposition ne laissaient accepter que ces trois composants. Dans l'eau chaude, le nouveau corps donne de l'acide cyanhydrique et de l'acide formique. Bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il donne du chlorhydrate d'ammoniaque. Distillé avec de la vapeur d'eau, il produit de l'acide chlorhydrique, carbonique, formique et cyanhydrique. Il se sublime partiellement, sans décomposition, en longues aiguilles soyeuses, ce qui est assez remarquable pour un corps si complexe. Chauffé dans un tube avec de l'eau à 150°, il se décompose en acide chlorhydrique et en chlorhydrate d'ammoniaque. Le cyanure-cyanate de chloral *offre le premier exemple connu jusqu'à présent de la propriété qu'ont les acides cyanhydrique et cyanique de fournir des produits d'addition avec une aldéhyde.* Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il ne produit pas d'acide lactique trichloré, mais du chlorhydrate d'ammoniaque. Avec l'aniline, la toluidine et l'éthylamine, il produit les premiers amides du chloral préparés jusqu'ici.

Je suis occupé à étudier l'action des acides cyanhydrique et cyanique sur d'autres aldéhydes, ainsi que les amides du chloral.

Source d'oxyde de carbone, caractéristique des formines et des alcools polyatomiques; par M. Lorin. — Nous avons rendu compte dans ce recueil, t. XXII, p. 196 et 272, d'un nouveau mode de préparation de l'acide formique très-concentré ou cristallisable au moyen de l'acide oxalique dés-

hydraté et d'un alcool polyatomique (glycol, mannite, glycérine, dulcite, érythrite, etc.).

Dans la réaction de l'acide oxalique *déshydraté* et d'un alcool polyatomique, il se produit toujours, après un certain nombre d'additions de cet acide, une action secondaire qui donne naissance à de l'oxyde de carbone. Le dégagement anormal de ce gaz qui a lieu avec l'*acide oxalique déshydraté*, à une température bien inférieure à 100°, dû à la décomposition des formines, sert de *caractéristique* à cette classe d'éthers; c'est ce qu'on observe en faisant agir l'acide oxalique sur la glycérine pour la production de l'acide formique concentré. La richesse de l'acide formique décroît au fur et à mesure que la proportion d'oxyde de carbone augmente, par de nouvelles additions d'acide oxalique, et qu'on a épuisé complétement l'action modérée de la chaleur sur le résidu de l'éthérification.

Dans une autre expérience, on a distillé le produit résultant d'une saturation de la glycérine par l'acide formique de l'*acide oxalique ordinaire*. Ce produit contenait un peu d'acide formique libre, de l'acide combiné répondant à la monoformine, des traces de formines supérieures et d'acide oxalique ou d'oxaline. *La distillation s'est maintenue de* 130 *à* 135°, en dégageant pendant trois jours une très grande quantité d'oxyde de carbone, exempt d'acide carbonique. Les autres alcools polyatomiques ne font pas exception.

Nouveau mode de préparation de l'oxyde de carbone. — Il résulte des expériences de l'auteur que lorsqu'on a saturé de la glycérine ou un autre alcool polyatomique par l'acide formique, au moyen de l'acide oxalique ordinaire, si l'on maintient la formine brute, à 135°, on obtient *un dégagement régulier et constant d'oxyde de carbone.* On a la quantité maximum de ce gaz, en inclinant la cornue tubulée vers la panse. On relie le col étiré de la cornue avec un petit flacon de liqueur alcaline pour absorber des traces des acides formique et carbonique. Une opération a fourni à l'auteur plus de 60 litres d'oxyde de carbone.

Les éthers formiques des *alcools monoatomiques* ne se décomposent pas en donnant de l'oxyde de carbone; la décom-

position des formines brutes devient donc une nouvelle caractéristique des alcools polyatomiques.

M. Lorin a présenté à l'Académie des sciences une nouvelle note sur *les sources d'oxyde de carbone et sur un nouveau mode de préparation de l'acide formique très-concentré.* Au bain d'huile, l'acide oxalique déshydraté se décompose d'une manière nette en *volumes égaux* d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, depuis le commencement jusqu'à la fin. Il se produit en même temps de l'eau. L'équivalence se trouve vérifiée aussi exactement que possible :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^2 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

Lorsqu'on fait agir l'acide oxalique déshydraté sur l'acide formique concentré, on trouve, vers 105°, que le rapport des volumes d'oxyde de carbone et d'acide carbonique est constamment entre 1, 2 et 3.

Si l'on soumet le biformiate de potasse à l'action de la chaleur, ce sel commence à se décomposer vers 120° en eau, en acide formique et en oxyde de carbone. Cette décomposition est notable vers 150-155°. La quantité d'oxyde de carbone est considérable; avec 42 grammes d'acide à 98, on a eu de suite plus de 11 litres de ce gaz. La décomposition du biformiate est représentée par l'équation

$$C^2HKO^4,C^2H^2O^4 = C^2HKO^4 + H^2O^2 + C^2O^2.$$

Les résultats sont identiques avec le formiate de soude déshydraté.

Un mélange d'acide formique concentré et d'acétates de potasse ou de soude se décompose régulièrement vers 155°, en produisant, d'une manière constante, de l'oxyde de carbone avec élimination des acides formique et acétique aqueux.

M. Lorin a fait connaître un nouveau procédé de préparation de l'acide formique concentré. Le formiate de baryte mêlé avec l'acide oxalique déshydraté a donné de l'acide à 92,5, mais les résultats les meilleurs ont été fournis par le formiate de soude sec. Dans une première opération, on a obtenu de l'acide titré a 94. Dans une deuxième opération, dit M. Lorin, le mé-

lange des deux corps bien déshydratés et en poudre (acide oxalique et formiate de soude) fait par parties, a été chauffé au bain-marie, et l'on a eu *presque la quantité théorique d'un acide formique titrant* 99. Il ne se dégage que de faibles quantites d'oxyde de carbone. Ce nouveau mode de production de l'acide formique concentré établit une analogie de plus entre l'acide oxalique déshydraté et l'acide sulfurique, analogie qui fait aussi rentrer la préparation de l'acide formique concentré dans les cas ordinaires.

Sur la végétation des plantes dépourvues de chlorophylle. MM. Pasteur et Boussingault. — M. Pasteur fait observer, à propos de la communication de M. Boussingault sur la *végétation du maïs commencée dans une atmosphère exempte d'acide carbonique* (voir page 408), que lorsqu'on met une semence de *Mycoderma aceti* (fleur de vinaigre) en présence de l'oxygène gazeux, de l'alcool ou de l'acide acétique pur, de l'acide phosphorique, de l'ammoniaque, de la potasse, de la magnésie (les quatre dernières substances dans un sel cristallisable pur) et de l'eau pure, sans lumière et sans matière verte, cette culture donne lieu aux produits suivants : récolte de la plante contenant des matières protéiques, de la cellulose, des matières grasses, des matières colorantes, de l'acide succinique, etc.

Une graine de *Mycoderma aceti*, déposée dans un milieu minéral où l'aliment carboné unique est de l'alcool ou de l'acide acétique étendu d'eau, peut donc fournir un poids de matière organique quelconque formée des principes immédiats les plus variés, infiniment plus complexes que l'aliment carboné. La vie de la cellule n'a donc nul besoin de chlorophylle ni de radiations solaires pour édifier des matériaux variés.

D'un autre côté, M. Pasteur met en regard les produits et les conditions d'une certaine culture particulière de *vibrions*, sans oxygène gazeux, sans lumière ni matière verte. Il en résulte cependant une récolte de vibrions contenant des substances organiques variées. La chaleur nécessaire aux divers actes de la nutrition ou consommée dans la locomotion des vibrions

est empruntée à la chaleur de décomposition de la substance fermentescible.

M. BOUSSINGAULT a répondu aux observations de M. Pasteur que, sans doute, il est des plantes d'un ordre inférieur qui n'ont nul besoin de chlorophylle ni de la radiation solaire pour produire les matériaux que l'on trouve dans les êtres supérieurs du règne végétal ; mais il n'est aucune cellule vivante, si elle ne possède la faculté de dissocier le gaz acide carbonique, qui puisse constituer de toutes pièces un principe immédiat carboné. Si les plantes pouvant vivre dans l'obscurité sont aptes à produire les mêmes matières carbonées, moins l'amidon, que celles qui ont besoin du concours de la lumière, cette production se réalise dans des conditions bien différentes. Dans un cas, le carbone a pour origine l'acide carbonique de l'air; dans l'autre, un être organisé vivant ou mort. Les plantes sans chlorophylle, telles que les champignons et les cellules de levûre, sont des parasites dont l'existence dépend d'un organisme qui leur est étranger. Lorsque ce parasite est établi sur un végétal mort, la formation et l'accroissement de la cellule des ferments ne dépendent pas nécessairement des matières albumineuses; un composé carboné, comme le sucre, et un sel à base d'ammoniaque suffisent.

Les plantes pourvues de chlorophylle, ajoute M. Boussingault, prennent leurs éléments constitutifs dans le monde extérieur, l'eau et l'acide carbonique de l'atmosphère. Les parasites, au contraire, prennent le carbone dans des substances qui, tout en ayant une composition chimique définie, *proviennent néanmoins d'un organisme végétal.* Le sucre, l'acide tartrique intervenus dans les expériences de M. Pasteur ont été formés dans une plante à chlorophylle, sous l'influence de la lumière. Leur carbone, comme celui des détritus végétaux ou animaux sur lesquels vivent les champignons, les moisissures, dérive, par conséquent, de l'acide carbonique de l'atmosphère.

M. Boussingault termine sa communication par cette réflexion : si la radiation solaire cessait, non-seulement les plantes à chlorophylle, mais les plantes qui en sont dépourvues, disparaîtraient de la surface du globe.

M. PASTEUR fait observer de nouveau que l'opinion de

M. Boussingault n'est pas exacte pour certains êtres inférieurs, et que la lumière solaire n'est pas nécessaire pour eux. L'aliment carboné d'une cellule de *Mycoderma aceti* se trouve être l'alcool ou l'acide acétique, deux produits très-éloignés de l'organisation et qu'on peut tirer de réactions chimiques entièrement indépendantes de la radiation solaire; beaucoup de substances provenant de réactions de laboratoire peuvent servir d'aliments carbonés pour les plantes inférieures.

M. Boussingault pense que la culture de la fleur de vinaigre rentre dans la règle générale, puisque l'acide acétique développé venait de l'alcool, que l'alcool dérivait du sucre produit par une plante à chlorophylle exposée au soleil. Le carbone de ce sucre, comme celui des autres matières carbonées apparues pendant la fermentation acétique, avait été séparé de l'acide carbonique de l'atmosphère par l'action de la lumière.

P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur l'essai des hypophosphites de soude et de chaux; par M. Patrouillard. — Les hypophosphites alcalins et alcalino-terreux, et surtout ceux de soude et de chaux, sont entrés depuis plusieurs années déjà dans le domaine de la thérapeutique.

Les hypophosphites solubles dans l'eau peuvent être reconnus aux caractères suivants : ils réduisent, à l'aide d'une douce chaleur, les sels de bioxyde de mercure et ceux d'argent, et avec plus de facilité encore, si la liqueur renferme une petite quantité d'acide chlorhydrique ou sulfurique. Avec le bichlorure de mercure, il se forme un précipité blanc de protochlorure, dont la couleur est quelquefois grise par la présence du mercure métallique provenant d'une réduction plus complète du chlorure; avec l'azotate d'argent, même dans une liqueur neutre, il se produit un précipité brun foncé de phosphure d'argent mélangé d'argent réduit.

Les hypophosphites alcalins et alcalino-terreux secs, chauffés avec précaution dans un tube à essai, se décomposent en dégageant de l'hydrogène phosphoré gazeux qui s'enflamme spontanément dans l'intérieur même du tube et brûle avec une flamme pâle et verdâtre, en déposant sur ses parois un corps jaune orange ou brunâtre. Enfin, chauffés légèrement avec de l'acide azotique concentré, ils produisent subitement une vive effervescence, accompagnée d'un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. Ces essais doivent être faits avec précaution et sur de petites quantités de substances; sinon les réactions, à cause de la violence avec laquelle elles s'accomplissent, pourraient s'accompagner d'explosion.

L'hypophosphite de soude est un sel blanc, le plus souvent amorphe, quoiqu'il puisse être obtenu cristallisé, inodore, déliquescent, complétement soluble dans l'eau et dans l'alcool même concentré; une partie de ce sel se dissout dans deux parties environ d'eau distillée et dans quinze parties d'alcool à 90° C.

Les impuretés que ce sel peut renfermer proviennent en partie du manque de précaution pendant sa préparation.

Pour l'obtenir, le plus souvent on décompose l'hypophosphite de baryte par le sulfate de soude; il se forme alors du sulfate de baryte insoluble et de l'hypophosphite de soude qui reste en dissolution. Si le sulfate de soude n'a pas été employé en quantité suffisante, il reste de l'hypophosphite de baryte non décomposé mélangé à l'hypophosphite de soude, et alors celui-ci, essayé par le sulfate de soude, donne un précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique. Si, au contraire, on a employé un excès de sulfate de soude, et c'est le cas le plus fréquent, ce sel, essayé par le chlorure de baryum, donne le même précipité blanc de sulfate de baryte insoluble dans les acides; lorsqu'on traite par l'alcool à 90° C., l'hypophosphite se dépose et il y a un résidu de sulfate de soude. M. Patrouillard a ainsi constaté la présence du sulfate de soude en proportions parfois notables dans les hypophosphites de soude du commerce.

Le résidu insoluble dans l'alcool pourrait aussi contenir du phosphate de soude formé pendant l'évaporation de la solution

d'hypophosphite, en quantité plus ou moins grande suivant les précautions avec lesquelles a été faite cette évaporation. Dans ce cas, le résidu, dissous dans l'eau distillée, donne par l'azotate d'argent bien neutre un précipité jaune, très-soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

L'hypophosphite de chaux est blanc, inaltérable à l'air, soluble dans 6 parties environ d'eau distillée, insoluble dans l'alcool. Ce sel est rarement complétement soluble dans l'eau, car, pendant sa préparation, lors de l'évaporation de sa dissolution, il se produit toujours du phosphite et consécutivement du phosphate de chaux, dont la quantité sera d'autant moindre que l'évaporation aura été mieux conduite. Trituré avec de l'eau, il doit se dissoudre sans laisser dégager l'odeur alliacée caractéristique de l'hydrogène phosphoré gazeux. La dissolution d'hypophosphite de chaux acidulée par l'acide acétique doit donner avec l'oxalate d'ammoniaque un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique en excès, mais soluble dans l'acide chlorhydrique. La même dissolution ne doit pas précipiter par l'addition de sulfate de chaux, ou bien c'est qu'elle contiendrait un sel de baryte; elle ne doit pas non plus précipiter le chlorure de baryum.

Sur la préparation de la pommade mercurielle; par M. Raymond MARTIN. — La pommade mercurielle, en suivant le procédé du Codex, est longue à préparer, et pour obvier à cet inconvénient, de nombreux procédés ont été proposés. En les étudiant successivement, M. Martin a été conduit à donner la préférence à celui qui consiste à se servir de l'onguent populéum; dans ce dernier, le mercure s'éteint assez vite et la pommade rancit difficilement; ces propriétés sont dues à une certaine quantité de résine que contiennent les bourgeons de peuplier. Cette résine, d'un très-beau jaune, d'une composition complexe, est soluble en toutes proportions dans l'alcool, et moins dans l'éther et les corps gras.

Voici comment M. Martin conseille alors de préparer la pommade mercurielle :

Bourgeons secs de peuplier. . .	100 grammes.
Alcool à 90° C.	Q. S.

On traite dans un appareil à déplacement, pour obtenir 500 grammes de colature; on distille jusqu'à réduction du produit à 30 grammes environ que l'on incorpore dans 100 grammes d'axonge. 50 grammes de ce mélange suffisent pour éteindre 1,000 grammes de mercure au bout d'une demi-heure.

La pommade mercurielle ainsi préparée se conserve longtemps sans s'altérer et peut en quelque sorte se faire au moment du besoin; elle ne produit pas sur la peau cette éruption particulière qui n'est due qu'à des corps gras plus ou moins rances ou à des substances irritantes comme la térébenthine, le styrax que l'on y introduit quelquefois.

Malgré cette facilité d'obtenir en peu de temps l'onguent mercuriel, nous croyons que le procédé indiqué par le Codex de 1866 au moyen de l'axonge benzinée sera encore préféré.

Sur l'acide salicylique comme agent de désinfection. — L'acide salicylique, comme agent de désinfection, présente sur l'acide phénique deux avantages : il est moins excitant que l'acide phénique et n'est pas volatil. On peut donc en incorporer une plus grande quantité dans le bandage, et l'on peut laisser ce dernier en place plus longtemps que lorsqu'on se sert d'acide phénique. L'acide salicylique a en outre sur l'acide phénique l'avantage d'être inodore. Voici les préparations d'acide salicylique les plus employées pour le pansement des plaies :

Eau salicylée.

Acide salicylique	1
Eau distillée	300

Pommade salicylée.

Acide salicylique	1gr,50
Alcool	3 ,00
Axonge	15 ,00

Ouate salicylée à 3 p. 100.

Acide salicylique..	7gr,50
Alcool à 83°.	75 00
Eau.	1500 00
Coton.	250 ,00

On fait dissoudre l'acide salicylique dans l'alcool; on ajoute l'eau ayant une température de 78 à 80° C., et on imprègne de ce liquide la ouate dégraissée.

Ouate salicylée à 10 p. 100.

Acide salicylique.	10gr,00
Alcool à 83° C.	100 ,00
Eau à 80°.	600 ,00
Ouate dégraissée.	100 ,00

On opère comme précédemment.

L'imprégnation de la ouate se fait dans une cuve en bois, large et plate, en opérant sur 2 ou 3 kilogrammes de ouate à la fois. Lorsque l'on a préparé la solution chaude d'acide salicylique, on en verse dans la cuve une quantité correspondant à la quantité de coton que l'on veut imprégner; on introduit alors une à une les feuilles de ouate en attendant, pour en mettre une nouvelle, que la précédente soit bien imbibée. Quand on a introduit ainsi tout le coton, on retourne la masse de façon que la feuille de dessous vienne en dessus; on la laisse ainsi dix minutes et l'on retire ensuite les plaques une à une pour les laisser refroidir en petites piles. Au bout de douze heures, on dessèche les plaques en les étendant dans un endroit un peu chaud.

La ouate ainsi préparée n'est pas toujours imprégnée d'acide salicylique d'une façon parfaitement homogène; elle peut en contenir en certains endroits plus, en d'autres moins que 3 ou 10 p. 100. Un excès n'a pas d'inconvénient; mais la ouate à 3 p. 100 ne doit jamais contenir moins de 2 p. 100, celle à 10 p. 100, moins de 7 p. 100 d'acide. Il est donc nécessaire, lorsqu'on ne prépare pas soi-même la ouate salicylée, de pouvoir s'assurer de son titre. Voici le procédé imaginé par M. Kolbe pour l'essai des substances imprégnées d'acide salicylique. Il se sert, comme réactif, d'une solution normale de soude ou de potasse

dont 1,000 centimètres cubes neutralisent 13gr,8 d'acide salicylique (c'est-à-dire 1/20e de son poids moléculaire). Une certaine quantité (3gr,5) de la substance à essayer est introduite dans une capsule de porcelaine, où on la chauffe avec 100 fois son poids d'eau. Lorsque le liquide est chaud, on le rougit avec la teinture de tournesol et l'on y verse, en ayant soin d'agiter continuellement, de la solution alcaline jusqu'à ce que le tournesol passe au bleu.

Outre la ouate salicylée, on emploie encore une autre matière textile qui a l'avantage de se laisser plus aisément pénétrer par le pus. C'est la *jute*, fibre de différentes espèces de *corchorus* que l'on cultive au Bengale et que l'on emploie en Europe à faire des tapis et autres objets.

On prépare la *jute salicylée* en plongeant 2,500 grammes de jute lavée dans une solution à 70-80° C., composée de :

Acide salicylique.	75	grammes.
Glycérine.	500	—
Eau.	4,500	—

On obtient ainsi une masse qui ne s'époudre pas et qui absorbe parfaitement le pus, au point que de la jute salicylée, laissée pendant neuf jours sur une plaie, avait absorbé le pus et était néanmoins sans odeur. (*Mon. scient.*)

Sur la partie active des semences de courges; par M. HECKEL.—Pour administrer les semences de courges comme tænicide, on commence d'abord par les débarrasser de leur test. M. Heckel, recherchant quelle était la partie active de cette substance, a d'abord expérimenté avec ces graines dépouillées de leur périsperme. Le ver n'a pas été rendu. Employant ensuite isolément ce périsperme séparé des graines précédemment administrées sans succès, il réussit pleinement. M. Heckel a trouvé cette partie de la semence, jusqu'ici réputée inactive, constituée par deux membranes intimement unies. La première renferme une quantité de résine assez appréciable, qui est probablement l'agent actif dont l'huile de ricin assure l'action par une prompte dissolution; ce corps gras, donné au préalable, agit donc à la fois comme dissolvant et comme pur-

gatif. La seconde membrane renferme plus de chlorophylle que de résine.

Les semences de courges doivent donc être employées avec leur périsperme, lorsqu'elles sont administrées comme tænicides.

T. G.

De la substitution de l'hyposulfite de soude à l'hydrogène sulfuré dans l'essai des médicaments chimiques (sels alcalins et alcalino-terreux); par M. Benoit, pharmacien de 1re classe à Joigny.

J'ai établi dans un précédent mémoire que le plus sûr moyen d'arriver à un essai satisfaisant des sels alcalins et alcalino-terreux consiste dans l'emploi de la méthode générale d'analyse qualitative. Voici comment je propose d'opérer:

Verser quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans la solution de 20 à 30 grammes du produit à examiner pour déceler les sels de plomb, d'argent et de mercure au minimum. S'il ne se produit aucun précipité, saturer la liqueur avec un excès d'hydrogène sulfuré. Le précipité, formé immédiatement ou au bout de 24 heures d'exposition dans un endroit chaud se compose de l'un ou de plusieurs des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur légèrement acide. Le précipité de soufre, qui se produit quelquefois dans ce cas, se reconnaît aisément à ce qu'il brûle sans résidu dans une petite capsule de porcelaine.

Si l'on obtient un précipité coloré, l'analyse se fait d'après les procédés ordinaires, si l'on tient à en préciser la nature. En tous cas, le produit examiné qui l'a fourni, est refusé et laissé pour compte à la maison qui l'a vendu. La liqueur filtrée (qu'elle ait ou n'ait pas fourni de précipité) est additionnée d'ammoniaque, puis de sulfhydrate d'ammoniaque en léger excès.

Si le précipité est blanc ou peu coloré, il faut s'assurer qu'il ne contient pas de sulfure de zinc ou un oxalate, au cas où le sel examiné est à base de magnésie, de baryte, de chaux, de strontiane ou d'alumine.

Enfin dans la liqueur débarrassée du précipité précédent,

puis de l'excès du sulfhydrate d'ammoniaque, soit à l'aide d'un excès d'hydrate de bismuh, soit en décomposant ce sulfure par un acide dans un lieu bien aéré, on ajoute un excès d'ammoniaque, puis du carbonate d'ammoniaque. Les terres alcalines se précipitent, et il y a lieu de rechercher dans le précipité la baryte ou la strontiane, seules bases vénéneuses.

L'emploi de l'hydrogène sulfuré dans le service courant d'une pharmacie n'est pas commode. Il nécessite des appareils spéciaux qu'il faut reléguer dans un coin éloigné de la maison, à cause de l'odeur qui les accompagne, quoi qu'on fasse pour l'éviter. Dans ces conditions, il est difficile d'en généraliser l'emploi autant que cela est désirable, si l'on veut que l'habitude des essais fréquents entre dans les mœurs de la profession.

Je propose de lui substituer dans ce cas l'hyposulfite de soude cristallisé, dont le prix est minime et dont on peut faire usage dans l'officine elle-même, à tout instant et sans incommoder personne.

L'excès d'hyposulfite de soude employé donne, il est vrai, en présence de l'acide chlorhydrique un précipité de soufre, mais ce soufre n'empêche pas la netteté de la réaction dans les limites utiles et pratiques. Dans quelques cas il fait même ressortir la teinte foncée du sulfure métallique précipité en même temps.

On reconnaît, dans 20 grammes du produit examiné, la présence de $0^{gr},1$ d'un sel fourni par l'un quelconque des métaux précipitables par HS dans une liqueur acidulée. C'est certainement tout ce qui est nécessaire, car à cette dose le sel vénéneux mêlé par erreur à 50 ou 60 grammes de sulfate de soude ou de magnésie, cesserait d'être mortel.

Dans le cas le plus défavorable, lorsqu'il s'agit des sulfures d'arsenic AsS^3 et AsS^5, qui sont de couleur jaune comme le soufre, il ne peut y avoir de doute, en opérant comparativement et dans des conditions identiques avec le même produit exempt d'arsenic, ou même avec l'hyposulfite seul dans le même volume d'eau (1).

(1) Il importe de faire observer cependant que le soufre masque la couleur du sulfure d'arsenic et peut même faire méconnaître sa présence, suivant la remarque de M. Patrouillard.

Voici les conditions dans lesquelles j'opère :

20 grammes du produit à examiner sont dissous dans 80 grammes d'eau distillée. On y ajoute 1 gramme d'hyposulfite de soude et 2 grammes d'acide hydrochlorique pur : puis on porte à l'ébullition dans un petit ballon de verre blanc.

Le D[r] Will, dans le traité d'analyse traduit par Jean Risler, explique la réaction qui se passe en présence de HCl et à chaud, entre un arséniate et l'hyposulfite par l'équation suivante:

$$[5(NaO.S^2O^2) + AsO^5 = 5(NaO.SO^3 + AsS^5].$$

L'excès d'hyposulfite décomposé par l'excès de HCl laisse déposer du soufre, tandis que SO^2 se dégage.

Avec un arsénite l'équation devient:

$$[3(NaO.S^2O^2 + AsO^3 = 3)NaO.SO^3 + AsS^3].$$

Si l'hyposulfite rencontre un sel ayant pour base un métal précipitable par HS dans une liqueur légèrement acide, on a par exemple:

$$HgCl + NaO.S^2O^2 + HO = HgS + NaO.SO^3 + HCl.$$
$$CuO.SO^3 + NaO.S^2O^2 = CuS + NaO.2SO^3.$$

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 3 MAI 1876.

Présidence de M. COULIER.

La séance est ouverte à deux heures. Le procès-verbal est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend: deux n[os] de *The pharmaceutical journal and transactions;* treize n[os] du *Zeitschrift des Allgemeinen œsterreichischen Apotheker-Vereines;* deux n[os] de *Archiv der Pharmacie;* quatre fascicules de *Tratado de Farmacia operatoria;* onze n[os] de *Revista farmaceutica;* un n[o] de *The journal of materia medica;* un *Report on Vienna Bread*, Washington 1875; quatre n[os] du Bulletin de la Société royale de pharmacie; cinq n[os] du Journal de pharmacie d'Anvers; deux n[os] de l'Art dentaire; cinq n[os] du Journal de pharmacie de Lyon; quatre n[os] du Journal de pharmacie

d'Alsace-Lorraine; un n° du Compte rendu de la Société des élèves en pharmacie d'Alsace-Lorraine; trois n°s du Bulletin des travaux de la Société de Bordeaux; quatre n°s de la Gazette médicale de Bordeaux; deux n°s du Journal de pharmacie et de chimie; deux n°s de l'Union pharmaceutique; un n° du Bulletin commercial; deux n°s du Moniteur thérapeutique; deux n°s de l'Institut des provinces de France; un n° du Bulletin de la Société médicale de l'Yonne; un n° des Annales des sciences naturelles; deux n°s du Le phylloxera détruit et la vigne régénérée; un n° du Journal de la Société protectrice de l'enfance du département d'Indre-et-Loire; une Étude sur la température d'ébullition des spiritueux et sur le dosage de l'alcool au moyen de l'ebullioscope, par M. Salleron; un volume de la *Nueva formacopea mejicana de la sociedad farmaceutica de Mejico;* cet ouvrage est renvoyé à une commission composée de MM. Planchon, Lebaigue, Méhu et Mialhe.

M. Bourgoin dépose sur le bureau un exemplaire de sa thèse intitulée : *Principes de la classification des substances organiques* et un rapport imprimé de MM. Cahours et Berthelot sur un mémoire de M. Bourgoin présenté à l'Académie des sciences sous le titre de : « Recherches dans la série succinique ».

M. Mayet offre au nom de la Société de médecine légale un fascicule renfermant les travaux de cette société.

La correspondance manuscrite comprend : une lettre de M. Baudrimont qui s'excuse de ne pouvoir assister à la séance, et qui adresse en même temps à la Société une note de M. Lajoux : *sur l'acide salycilique et la salicine* (cette note est renvoyée au Comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie*); une lettre de M. Henri Mayet qui demande à être inscrit comme candidat au titre de membre résidant de la Société; MM. Gobley et Mayet appuient cette candidature. Cette demande est renvoyée à une commission composée de MM. St. Martin, Limousin et Vigier aîné.

M. Tanret, pharmacien à Troyes, adresse une note sur *un nouvel alcaloïde retiré des feuilles de noyer : la juglandine.* M. Tanret épuise les feuilles de noyer desséchées par de l'alcool, précipite par de l'acétate de plomb ammoniacal, acidule

et distille. Il ajoute au résidu de l'ammoniaque en excès et agite avec du chloroforme. Après purification, il obtient l'alcaloïde cristallisé en longues aiguilles qui noircissent et s'altèrent rapidement à l'air. M. Tanret espère obtenir une plus grande proportion de cet alcaloïde en agissant sur des feuilles fraîches de noyer.

M. Husson fils, membre du conseil d'hygiène de Toul, envoie une note intitulée : *Action de la fumée des fours à chaux sur les vignes.* Il résulte des faits observés par M. Husson que la fumée des fours à chaux déposée sur les raisins altère le vin qui en résulte et le rend impropre à la consommation. Cette note est renvoyée au comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie.*

La proposition, faite à la Société par M. Bussy dans sa séance annuelle sur l'*union scientifique des pharmaciens de France*, est renvoyée à une commission composée des membres du bureau et de MM. Gobley, Poggiale, Grassi, F. Wurtz, Lefranc, Duquesnel et Petit.

M. Mayet présente au nom de son fils une note sur l'*alaghi maurorum* et offre un échantillon de cette plante pour le musée de l'École de pharmacie. Cette étude est renvoyée à la commission chargée de faire un rapport sur la candidature de M. Henri Mayet.

M. Méhu donne lecture d'une note sur un moyen de produire des cristaux de sulfure de mercure par voie humide; ce travail est renvoyé au comité de publication du *Journal de pharmacie et de chimie.* (Voir p. 423.)

M. Poggiale rend compte des travaux de l'Académie des sciences.

La séance est levée à quatre heures.

Séance annuelle de la Société de pharmacie.

Allocution de M. Coulier, président.

Messieurs et chers Confrères,

C'est un grand honneur pour moi d'être appelé à présider la séance dans laquelle vont être couronnées les meilleures

thèses présentées à l'École de pharmacie dans le courant de l'année qui vient de s'écouler.

C'est en même temps un grand plaisir, car dans mon esprit, cette réunion cache derrière sa solennité un caractère intime qu'elle emprunte à la bonne harmonie, à la sympathie confraternelle et affectueuse, qui fait de tous ceux que je vois réunis en cette enceinte, une grande famille autant qu'une association scientifique d'un caractère élevé.

Cette communauté d'esprit qui nous anime, explique la satisfaction qu'éprouve notre Société en voyant ceux qui débutent dans la carrière répondre à son appel, et venir soumettre à leurs anciens la dissertation inaugurale qui est le couronnement de leurs études. Je veux adresser mes félicitations à tous ceux qui prennent part à ces concours, quelle qu'ait été pour eux l'issue de la lutte. Je ne pourrais sans indiscrétion raconter que bien souvent les juges chargés de désigner le vainqueur éprouvent l'embarras du choix, et en présence de travaux où se révèlent déjà des maîtres, regrettent de n'avoir pas à décerner un plus grand nombre de couronnes. Je tiens surtout à établir que celui qui se présente à ces épreuves, a le sentiment intime d'avoir travaillé selon ses forces et d'avoir fait le possible. Il a, pour le récompenser de son labeur, le témoignage d'un juge qui ne se trompe pas ; sa conscience lui dit qu'il a accompli sa tâche.

C'est là pour lui, un souvenir qui le suivra dans toute sa carrière, le soutiendra dans les moments difficiles, et qui doit être un gage de la ligne de conduite qu'il tiendra désormais, car il n'est plus en son pouvoir de changer.

On ne prend pas impunément l'habitude du travail. Dès qu'on est entré dans cette voie, il faut continuer quand même. Croire qu'une fois les études de l'école terminées on cessera d'étudier, serait un grande erreur. Il y a tous les jours du nouveau à apprendre, et surtout du nouveau à découvrir. Puis, vous aurez aussi une autre tâche à remplir. Autour de vous vont se grouper des jeunes gens qui se destinent à notre carrière. Vous devrez leur transmettre la science que vous avec reçue de vos maîtres, et les aider de vos meilleurs conseils.

C'est là, du reste, un devoir agréable à remplir. Un grand géomètre (c'était, je crois, Poisson) disait à la fin de sa carrière : « La vie n'est bonne qu'à apprendre les mathématiques quand on ne les sait pas ; et quand on les sait, à les enseigner aux autres. »

Je ne partage pas, je l'avoue, tout à fait cette opinion.

Même en faisant abstraction de nos devoirs sociaux, je trouve que l'auteur dont je viens de citer les paroles était un peu exclusif.

Certes, je ne veux pas dire du mal des mathématiques, qui sont le plus admirable instrument qu'ait créé le génie de l'homme ; mais j'estime que les sciences physiques peuvent aussi nous faire passer quelques bons moments. Une fois cette réserve faite, la pensée que je rappelais plus haut reste parfaitement juste. Après la satisfaction d'apprendre soi-même, elle proclame celle d'aider les élèves qui voudront suivre vos traces. Vous connaissez l'une et vous conserverez, j'en suis certain, jusqu'à la fin de votre carrière, — (que je souhaite longue et heureuse à chacun de vous), un profond souvenir de reconnaissance pour ceux qui vous ont aidés dans vos débuts ; — ce même sentiment, vous voudrez l'inspirer à votre tour, et après le plaisir d'aimer ses maîtres, vous connaîtrez celui d'aimer les élèves.

C'est ainsi que les liens de notre association s'étendent au delà du présent qui ne nous suffit plus. Ces maîtres qui ont dirigé nos premiers pas, Thenard, Orfila, Richard, Soubeyran, Guibourt, Balard qui était encore parmi nous il y a quelques jours à peine, et tant d'autres que je pourrais nommer, revivent au milieu de nous par le souvenir de leur bonté autant que de leur science ; — par la reconnaissance que le temps ne saurait amoindrir dans nos cœurs ; — et enfin par l'exemple d'une vie intègre, consacrée à la science honnête et pure, et à l'accomplissement consciencieux de tous les devoirs.

C'est là, Messieurs, un précieux héritage qu'ils nous ont légué ; le plus précieux de tous sans aucun doute, et que nous devons garder fidèlement pour le transmettre intact à nos successeurs.

Il n'est pas trop tôt d'y songer, même pour vous à qui l'avenir

appartient, et qui êtes au seuil de la carrière. Ayez dès le début la conscience intime et profonde de son honorabilité qui est la vôtre. N'éloignez jamais les yeux des exemples que vous devez suivre. Souvenez-vous enfin de ceux que vous devez donner.

Ainsi préparés, vous pouvez marcher sans crainte, vous serez dignes des maîtres dont je citais les noms tout à l'heure.

Rapport sur le concours pour le prix des thèses de la Société de pharmacie de Paris; par une commission composée de MM. Lebaigue, Méhu, Petit, Roussin et Ferd. Vigier, rapporteur (année 1874-1875).

Messieurs,

La commission que vous avez nommée pour examiner les thèses présentées au concours de cette année, m'a chargé de vous faire le compte rendu de ses travaux et de soumettre à votre jugement l'opinion qu'elle s'est faite sur la valeur des ouvrages de chacun des concurrents.

Il eût été certainement préférable qu'une voix plus autorisée que la mienne fût venue vous lire ce rapport; mais j'ai dû céder au désir des membres de la commission

Quatre thèses seulement ont été présentées à l'examen du jury. Toutes offrent un intérêt réel et dénotent de la part de leurs auteurs des qualités très-favorables aux recherches scientifiques qu'ils ont abordées.

Ce n'est qu'après avoir longuement discuté leurs mérites que le jury est parvenu à formuler son jugement sur des sujets de natures si diverses.

Suivant l'ordre alphabétique se présente la thèse de M. Cazeneuve, qui a pour titre : *Recherche et extraction des alcaloïdes, découverte de la ptérocarpine.* L'étude qu'a faite M. Cazeneuve sur la recherche des alcaloïdes au moyen de la chaux et de l'éther constitue un travail sérieux.

L'auteur met en lumière tout le parti qu'on peut tirer de l'emploi de la chaux et de l'éther comme moyen d'investigation, toutes les fois qu'on veut rechercher la présence d'un alcaloïde dans une substance végétale.

Cette méthode, suivie déjà par d'autres chimistes, a amené M. Cazeneuve à extraire du bois de santal la ptérocarpine, substance parfaitement cristallisée, mais dont la composition exacte reste incertaine.

C'est encore en se servant du procédé éthéro-calcaire ou de l'emploi de la chaux et de l'alcool, qu'après de nombreux essais, M. Cazeneuve est arrivé à modifier le procédé d'extraction de la solanine des germes de la pomme de terre, à isoler la rhœadine du coquelicot, à retirer de la racine de thapsia un produit cristallisé, mais non étudié.

M. Cazeneuve a successivement appliqué ce procédé sur le bois d'acajou, le bois de campêche, la racine de gentiane, le rantahia, le colombo, le *Calamus aromaticus*, sans obtenir de produit cristallisé.

La commission félicite M. Cazeneuve des nombreuses recherches qu'il a faites et espère qu'à l'avenir, par des études plus complètes, il pourra certainement isoler de nouvelles espèces chimiques et les caractériser d'une manière plus précise.

La thèse de M. Giraud a pour titre : *Étude comparative des gommes et des mucilages.*

Après quelques considérations générales sur les matières gommeuses et mucilagineuses et un examen rapide des travaux de M. Fremy sur les gommes proprement dites, M. Giraud entre dans le cœur de son sujet, tout en avertissant que c'est avec intention qu'il négligera la partie descriptive et les caractères botaniques ou spéciaux propres à différencier tous ces corps.

L'auteur examine comparativement : 1° la constitution chimique de la gomme adragante; 2° celle de la gomme de kutéera (Bassora); 3° enfin, toujours au même point de vue, les principaux composés mucilagineux proprement dits qui physiquement peuvent se rapprocher des précédents.

Le chapitre Ier est consacré à l'étude de la gomme adragante. Cette gomme, qui résulterait de transformations des cellules de la moelle, diffère des gommes proprement dites non-seulement par ses caractères extérieurs, mais surtout par sa composition; elle est d'une nature chimique particulière, *sui generis*,

et n'est pas composée, comme l'a avancé Guerin-Varry, d'arabine et de bassorine ou adragantine.

Pour arriver à en établir la composition, M. Giraud étudie successivement l'action qu'exercent sur cette substance l'eau froide, l'eau chaude, les acides, les alcalis, le chlore, l'eau sous pression et à 120°. Par ses expériences, M. Giraud établit que si la gomme adragante renferme une substance soluble dans l'eau qui présente de l'analogie avec les gommes proprement dites, comme Bucholz, Guerin et d'autres auteurs l'ont avancé, ce n'est jamais que dans des proportions très-faibles, de 7 à 10 p. 100 au maximum. Elle est presque en entier constituée par un principe de nature pectique, identique à la pectose de M. Fremy.

Chauffée pendant vingt-quatre heures au bain-marie, avec cinquante fois son poids d'eau, cette gomme se dissout et se transforme entièrement. Il ne reste comme résidu que de la cellulose et de l'amidon. Cette substance nouvelle est très-soluble dans l'eau et perd la propriété de se gonfler après dessiccation. Les essais de M. Giraud montrent que c'est de la pectine et non de l'arabine (c'est justement cette transformation qui avait induit en erreur les chimistes précédents).

Cette pectine peut se produire de plusieurs manières : 1° en évaporant à sec dans une capsule un mélange de cette gomme en suspension dans beaucoup d'eau; 2° en chauffant à 140° de la gomme adragante. Cette transformation artificielle, la nature peut la produire, puisque la variété vermiculée contient naturellement de la pectine.

Pour les mucilages pharmaceutiques, il faudra donc préférer la gomme en plaques.

Sous l'influence des acides, la gomme adragante éprouve trois transformations caractéristiques, mais différentes.

Avec l'acide azotique, elle donne des acides oxalique, tartrique, saccharique, etc., et environ 22 p. 100 d'acide mucique. C'est là peut-être la seule propriété chimique qui la rapproche des gommes proprement dites.

Chauffée pendant un temps très-long avec les autres acides minéraux étendus, elle donne un sucre cristallisé qui ne fermente pas et possède un pouvoir réducteur énergique, pro-

priétés qui l'éloignent du sucre de glucose ordinaire. M. Giraud croit qu'il peut appartenir à la classe des glucoses que M. Berthelot a nommés galactoses, mais il ne cite aucun fait pour le prouver.

Si on limite l'action des acides sur la gomme adragante, on obtient de la pectine.

Les alcalis et les alcalino-terreux transforment la gomme adragante d'abord en une matière soluble, la pectine, puis en acide pectique, enfin en acide métapectique, selon que l'on prolonge plus ou moins l'action.

Pour arriver à obtenir la quantité maximum d'acide pectique que contient la gomme adragante, M. Giraud propose deux procédés pratiques : 1° On fait digérer jusqu'à dissolution un poids de gomme adragante avec cinquante fois son poids d'eau, additionnée de 1 p. 100 d'acide chlorhydrique; on filtre, on ajoute à la liqueur un excès d'eau de baryte, le précipité est du pectate de baryte; on le lave, on le met en suspension dans l'eau, et on le traite par un excès d'acide chlorhydrique ou acétique, qui laisse l'acide pectique à l'état de pureté après lavage.

2° On fait digérer la gomme dans deux à trois fois son poids d'eau bouillante et on l'imbibe quelques heures après d'un excès d'eau de baryte ; au bout de douze heures on lave le précipité barytique, on le met en suspension dans l'eau, on y verse de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction légèrement acide, et l'on chauffe quelques instants au bain-marie ; il suffit ensuite, après refroidissement, d'étendre d'eau et de laver l'acide pectique resté sur le filtre.

Le premier procédé, de beaucoup le plus simple, donne environ 50 p. 100 d'acide pectique; le deuxième en donne jusqu'à 60 p. 100.

M. Giraud a fait l'analyse de cet acide pectique : ses résultats concordent sensiblement avec les nombres obtenus par M. Fremy sur l'acide pectique retiré des fruits. Mais devant l'inégale capacité de saturation de cet acide, il s'abstient d'en établir la formule.

La gomme adragante, presque entièrement constituée par le

Le mucilage de *salep* serait une transformation de la matière amylacée en une variété de dextrine pouvant se gonfler dans l'eau. Cette opinion ne serait, du reste, que l'expression des idées émises par Schmith.

Le mucilage de *fucus crispus* traité par les acides et les alcalis ne donne pas de principes pectiques et de substance semblable aux gommes. Par ses propriétés chimiques il se rapprocherait de la gélose de Payen et peut être considéré comme une modification voisine de la cellulose.

M. Giraud, ayant repris les travaux de Mulder, de Schmith, de Blondeau, démontre que ce corps présente encore les deux caractères suivants : 1° il ne contient pas d'azote à l'état de pureté; 2° chauffé à l'étuve, il se décompose à 105°, noircit complétement, la matière organique se carbonise, et à 120° il dégage de l'acide chlorhydrique 1gr,10 p. 100. Ce poids est équivalent à celui de la magnésie que renferment les cendres. Ce fait anomal, mais constant, est attribué à la présence dans cette algue de chlorure de magnesium, sel facilement décomposable par la chaleur, surtout en présence de la substance organique.

On voit donc que tous ces composés sont dépourvus de principes pectiques et de substance gommeuse analogue à la gomme arabique et paraissent très-vraisemblablement provenir d'une transformation plus ou moins grande de la cellulose.

Il résulte des expériences de M. Giraud :

1° Que les substances mucilagineuses se distinguent nettement des gommes proprement dites et de la gomme adragante;

2° Que la gomme adragante est la seule substance, parmi celles étudiées, qui contienne un principe pectique. Elle doit perdre le nom de bassorine, terme impropre que lui avait appliqué Guerin; et prendre celui d'agradantine que lui a assigné Guibourt;

3° Enfin que les gommes proprement dites sont celles qui forment surtout le genre arabique, c'est-à-dire qu'elles sont caractérisées par la présence du gummate de chaux de M. Fremy, et dans cette classe on peut faire entrer la gomme de kutéera, la cérasine, parce que ces deux gommes sont assi-

milables à la variété insoluble de Gelis et qu'elles peuvent toujours prendre l'état soluble.

Le tableau suivant exprime nettement les trois genres dans lesquels M. Giraud classe tous ces composés :

1° Gommes proprement dites : gomme arabique.	1° Arabine et variétés solubles. 2° Cérasine (insoluble). 3° Bassorine (insoluble), etc
2° Adragantine (pectose).	Gomme adragante.
3° Mucilages purs.	1° Principe toujours insoluble dans les alcalis concentrés et dans les acides étendus : cellulose, mucilage de coing, etc.; 2° Principe toujours insoluble dans les alcalis, transformé à chaud par les acides étendus en glucose et en une dextrine : mucilages de lin, de fucus, etc. 3° Principe soluble à chaud dans les alcalis concentrés, et transformé par les acides en glucose et en une dextrine : mucilage de coing, etc.

En résumé, la thèse que nous venons d'analyser est très-remarquable. Le sujet qu'avait choisi M. Giraud était très-difficile à traiter; il en a surmonté avec habileté les obstacles. C'est un travail tout à fait original. En effet, les résultats obtenus par M. Giraud réduisent presque à rien tous les travaux faits par ses devanciers sur les matières premières qu'il a examinées. On ne saurait trop le féliciter des progrès qu'il a fait faire à nos connaissances chimiques sur les substances gommo-mucilagineuses.

M. Huguet a choisi pour sujet de thèse : l'*Étude chimique et physiologique du ricin*. Le but que s'est proposé M. Huguet est la recherche du principe purgatif du ricin. Son travail est divisé en trois parties : 1° de l'huile de ricin; 2° de la ricinine; 3° du tourteau de ricin.

M. Huguet n'est pas arrivé à isoler le principe purgatif du ricin, mais sa thèse est sans contredit une œuvre intéressante; c'est une étude complète des travaux faits sur cette matière. Par

le grand nombre et la variété de ses expériences il nous montre les difficultés qui étaient à vaincre. Si le succès n'a pas couronné ses efforts, du moins la tâche est facilitée pour les travailleurs de l'avenir.

Le mémoire que M. Yvon a présenté comme thèse est intitulé : *De l'analyse chimique de l'urine normale et pathologique au point de vue clinique.* C'est une excellente monographie dans laquelle M. Yvon a non-seulement réuni toutes les observations de ses prédécesseurs, mais où il a fait en outre connaître le résultat de ses recherches personnelles. L'auteur a pour ainsi dire fait l'étude de tous les principes que peut renfermer l'urine de l'homme, à l'état de santé et à l'état de maladie. Ses recherches portent plus particulièrement sur le dosage de l'urée; il examine tous les procédés de dosage et nous montre que l'hypobromite de soude peut remplacer l'hypochlorite dans le dosage de cette substance. Dejà depuis 1871, en Allemagne, MM. Knop et Hüfner avaient indiqué cette substitution et publié un moyen de dosage de l'urée et de l'ammoniaque. Le procédé de ces chimistes n'a de commun avec celui de M. Yvon que l'emploi de l'hypobromite de soude. Leur manière d'opérer est différente.

M. Yvon a fait suivre son travail sur l'urine de la réimpression de tous les travaux qu'il a publiés dans divers journaux scientifiques. Ces publications étant en dehors du sujet qu'il avait choisi pour sa thèse, le jury n'a pas jugé à propos de s'en occuper.

Après avoir délibéré, la commission propose à la Société de pharmacie de décerner le prix de 1875 à M. Giraud, pour sa thèse intitulée : *Étude comparative des gommes et des mucilages*, et une mention très-honorable à M. Cazeneuve, pour sa thèse : *Recherche et extraction des alcaloïdes, découverte de la ptérocarpine.*

REVUE MÉDICALE.

*Action physiologique d'*Amanita muscaria *ou fausse-oronge ; phénomènes généraux de l'empoisonnement ; effets de ce poison sur les organes de la circulation, sur ceux de la respiration et les troubles de la calorification ;* par M. A. ALISON.

Les expériences ont été faites avec le suc filtré ou l'extrait d'*Amanita muscaria*, ou enfin avec son alcaloïde, la muscarine.

I. Nous avons entrepris en premier lieu l'étude des phénomènes généraux de l'empoisonnement chez les mammifères, les oiseaux, les batraciens et les reptiles. Aux symptômes habituellement observés, à la suite des empoisonnements ou des expériences physiologiques, nous pouvons ajouter, outre l'hypersécrétion des glandes en général, observée chez les mammifères (SCHMIEDEBERG et KOPPE, PRÉVOST) et également notée par nous sur les oiseaux, des phénomènes d'asphyxie manifeste, surtout chez les oiseaux, et enfin les troubles profonds de la calorification.

II. En second lieu, nous étudions les effets de l'*Amanita muscaria* sur les organes de la circulation, d'abord sur le cœur des grenouilles, puis sur celui des mammifères.

1° Chez les grenouilles, nous avons tout d'abord constaté, ainsi que MM. Schmiedeberg et Koppe, que, après l'injection sous-cutanée d'une dose suffisante de muscarine, le cœur s'arrête en diastole, ayant conservé son irritabilité musculaire, que cet arrêt disparaît par l'atropine, et que la muscarine ne peut plus produire son effet d'arrêt chez une grenouille préalablement atropinisée. A ces faits nous pouvons ajouter les suivants: des doses très-faibles peuvent produire une légère accélération du cœur; l'arrêt diastolique s'obtient aussi par action locale, en déposant un petit fragment d'extrait sur le cœur, même après la destruction préalable de tout le système nerveux cérébro-spinal; ce même arrêt disparaît, sous l'influence non-seulement de l'atropine (SCHM. et K.), de la digitaline (BOEHM),

de la calabarine (PRÉVOST), mais aussi d'un grand nombre d'autres agents, air, lumière, excitations périphériques, nicotine, ergotine, hyoscyamine; l'atropine cependant, qui peut rétablir les contractions, même après une ligature portée sur le cœur arrêté en diastole par la muscarine, l'emporte sur tous les autres agents, par suite surtout de ce fait qu'elle peut faire réapparaître les contractions alors que le cœur est arrêté depuis très-longtemps (après vingt-quatre heures même en hiver), les autres agents n'ayant plus ou ayant épuisé leur action.

Nous avons aussi étudié le mécanisme probable suivant lequel chacun des agents précités peut réveiller les mouvements du cœur; et, en ce qui concerne l'atropine, nous pensons que cet alcaloïde peut rétablir les contractions, soit en excitant les fibres sympathiques, soit en paralysant les extrémités cardiaques des vagues, soit par ces deux causes à la fois.

Ajoutons que nous avons observé que, chez une grenouille muscarinisée, l'excitation galvanique des origines du pneumogastrique, après décapitation, ainsi que le contact du doigt sur une anse intestinale tirée au dehors, d'après le procédé de Pirogoff, peut également déterminer un arrêt diastolique passager du cœur. Chez une grenouille en état d'atropinisation, on ne peut plus, en employant le même procédé, arrêter le cœur en diastole, comme cela s'obtient chez une grenouille normale.

Enfin, d'autres Amanites, entre autres l'*Amanita mappa*, quoique produisant des effets analogues à l'*Amanita muscaria*, ne déterminent pas, comme ce dernier poison, l'arrêt diastolique persistant du cœur.

2° Chez les mammifères, à faibles doses, l'*Amanita muscaria* détermine, non-seulement chez l'homme et le chien (SCHM. et K.), mais aussi chez tous les animaux, lapins, grenouilles, etc., chez lesquels nous avons cherché à la déterminer, une augmentation du nombre des battements du cœur. A doses plus fortes, on obtient, souvent après une période d'accélération, une diminution progressive des contractions, qui disparaît par l'atropine. La pression artérielle s'abaisse rapidement sous l'influence de la muscarine, mais remonte aussitôt par l'atropine

(SCHM. et K.). De l'étude des faits et de la discussion à laquelle nous nous sommes livré sur le mécanisme suivant lequel l'*Amanita muscaria* produit l'arrêt du cœur, il résulte que, suivant toute probabilité, cet arrêt diastolique tient à la surexcitation des extrémités cardiaques des vagues, coïncidant alors avec une diminution d'activité des fibres sympathiques, qui cependant ne sont point paralysées au moment où survient l'arrêt.

Nous avons profité de cette donnée pour chercher à éclaircir quelques points relatifs au mécanisme d'action de quelques autres poisons, nicotine, curare, hyoscyamine, sur le cœur des grenouilles.

Enfin les cœurs lymphatiques de la grenouille continuent de battre malgré la muscarine (PRÉVOST) ; ils ne reprennent pas leurs mouvements par l'atropine, comme le font les battements du cœur.

III. En troisième lieu, nous avons étudié les effets produits par l'*Amanita muscaria* sur les organes de la respiration, chez les mammifères, les oiseaux, les grenouilles et les lézards.

Les modifications éprouvées par la respiration sont relatives à la dyspnée surtout, qui est un des principaux symptômes de l'empoisonnement et qui conduit à l'asphyxie et à la cyanose, phénomènes très-manifestes chez les oiseaux et souvent même chez les grenouilles, et au degré de fréquence des mouvements respiratoires. Sous ce dernier rapport, nos expériences sont, en grande partie, confirmatives de celles de Schmiedeberg et Koppe, et l'on peut observer :

1° Une augmentation de nombre, puis un retour graduel au chiffre normal (faibles doses);

2° Une augmentation suivie d'une diminution (doses moyennes) ;

3° Une diminution progressive jusqu'à l'arrêt définitif (doses toxiques).

Toutes ces modifications dans l'acte respiratoire peuvent s'observer après la section préalable des pneumogastriques, mais disparaissent par l'atropine (SCHM. et K.).

Suivant ces deux auteurs, les mouvements respiratoires disparaissent avant les contractions du cœur. Ce fait est vrai chez

les mammifères; mais, chez les batraciens, la respiration survit aux battements du cœur.

IV. Dans nos recherches sur les troubles de la calorification, nous avons trouvé les résultats suivants :

1° Une élévation légère de la température, mais qui n'est pas constante et ne se produit ordinairement qu'une ou deux heures après le début (doses faibles);

2° Un abaissement de 1 à 2 degrés, puis un retour vers une température normale (doses moyennes);

3° Un abaissement très-prononcé précédant la mort (doses toxiques);

4° Enfin le relèvement de la température par l'atropine.

L'abaissement de température produit par l'*Amanita muscaria* et le retour vers la température normale dû à l'atropine sont deux faits très importants : le premier peut servir pour aider au diagnostic et pour mieux fixer le pronostic dans les empoisonnements déterminés par la *Muscaria*; le second montre que cette substance possède, au point de vue de la calorification comme au point de vue des autres phénomènes généraux de l'empoisonnement, des propriétés antagonistes très-remarquables, qui peuvent servir très-avantageusement, ainsi que beaucoup de nos expériences le démontrent, à combattre les effets toxiques produits par l'*Amanita muscaria*.

Sur l'antagonisme de l'acide cyanhydrique et de l'atropine;
par M. W. Preyer (1).

Dans un premier travail publié en 1867 et 1869, Preyer a étudié l'action physiologique de l'acide cyanhydrique et établi son antagonisme avec l'atropine. Ce dernier point a été l'objet de vives critiques tant en France qu'en Angleterre et en Allemagne, et quelques physiologistes, se fondant sur ce que les expériences de Preyer ne permettent pas cette conclusion, ont nié absolument cet antagonisme. C'est à réfuter leurs objections que l'auteur consacre la première partie de son nouveau travail.

(1) *Archiv für experiment. Pathol. und Pharmakol. Revue des sciences médicales*, t. VI, p. 580.

Dans la seconde partie, il relate de nouvelles expériences qui l'amènent encore à la conclusion suivante : les cobayes et les lapins supportent, sans mourir, des doses mortelles d'acide cyanhydrique, si préalablement on leur injecte sous la peau une solution d'atropine. Preyer emploie une solution d'acide cyanhydrique au 50ᵉ fraîchement préparée et une solution aqueuse au 100ᵉ de sulfate d'atropine. Il a soin d'étudier comparativement sur des animaux de même poids l'action isolée de l'acide prussique et l'action combinée des deux substances. Il recommande de tenir chaudement les animaux en expérience; à cet effet il les enveloppe d'ouate. Chez les cobayes les substances sont introduites avec la seringue de Pravaz sous la peau du dos ou de la nuque; chez les lapins l'absorption paraît plus rapide par le procédé de l'inhalation; pour cela on dépose quelques gouttes de la solution à l'ouverture des narines, ou on l'injecte plus profondément dans la cavité nasale.

Avec 2 centimètres cubes de la solution cyanhydrique indiquée on obtient sûrement la mort chez les cobayes dont le poids ne dépasse pas 600 grammes. Or, si chez les animaux de même poids, de même âge, en tout semblables, on injecte, quelques minutes auparavant, 5 centimètres cubes de la solution d'atropine, ceux-ci survivent à l'empoisonnement. L'atropine, du reste, n'empêche pas les phénomènes d'intoxication; ils sont seulement moins violents et se terminent par le rétablissement complet de l'animal.

Les expériences sur les lapins sont moins nombreuses et peut-être moins concluantes. Ici les doses à employer sont plus difficiles à déterminer, on n'y arrive que par tâtonnements, et Preyer a eu plusieurs insuccès pour avoir injecté trop ou trop peu de substance toxique. Ce qui est certain, c'est que le lapin est très-sensible à l'acide cyanhydrique, et qu'il suffit de 1 centimètre cube de la solution, poussée profondément dans la cavité nasale, pour tuer un lapin de taille moyenne. Sur un de ces animaux, pesant 1,050 grammes, Preyer dépose à l'ouverture des narines 16 centimètres cubes de la solution toxique, après lui avoir donné, quatre minutes auparavant, 0,5 centimètres cubes de la solution d'atropine en injection sous-cutanée : le lapin manifeste d'abord des symp-

tômes d'intoxication; mais, au bout de neuf minutes, il est complétement rétabli. Un autre, pesant 1,020 grammes, reçoit profondément dans la cavité nasale 10 centimètres cubes de la solution cyanique, après injection préalable sous la peau de 0,5 centimètres cubes de la solution d'atropine : accidents très-graves pendant vingt-deux minutes, puis rétablissement complet. Le même animal est foudroyé le lendemain en deux minutes et demie avec la même dose d'acide cyanhydrique, sans atropinisation préalable.

D'après quelques observations faites par l'auteur, l'hyoscyamine jouirait des mêmes propriétés antagonistes que l'atropine; la daturine n'a pas encore été expérimentée. Il paraît vraisemblable, d'après quelques essais, que l'influence neutralisante de l'atropine peut persister pendant plusieurs jours, si la dose employée est assez considérable.

Recherches sur les étamages plombifères et plus spécialement sur ceux destinés à la marine; par MM. J. Girardin, *directeur de l'École des sciences de Rouen,* A. Rivière, *professeur de physique à la même école* et J. Cloüet, *professeur, à l'École de médecine et de pharmacie.*

(Suite) (1).

3° *Question.* « Un alliage dans lequel le plomb entre pour 25 p. 100 dans l'étamage des pièces et pour 50 p. 100 dans les soudures est-il nuisible? »

La solution, donnée aux précédentes questions, montre combien il peut être dangereux de se servir d'alliages faits avec 25 et 50 p. 100 de plomb, puisque même avec 5 p. 100, il peut y avoir des inconvénients. Des traces de ce métal peuvent amener à la longue de graves accidents, et pour n'en citer qu'un exemple, M. Hérapath a rapporté le fait suivant : « Dernièrement, dit-il (1859), tout un village a été incommodé par de l'eau contenant des traces de plomb. J'ai analysé cette eau, et j'y ai trouvé *un demi-millionième de métal* par litre. » Mais si

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie,* 4° série, t. XXIII, p. 368.

le plomb est déjà nuisible lorsqu'il est en contact avec de l'eau douce, il devient excessivement dangereux lorsqu'il entre, surtout dans les proportions indiquées, dans la composition des étamages d'appareils en cuivre servant à la mer à la production de l'eau potable nécessaire à l'équipage. Nous allons le démontrer facilement.

D'après l'examen des pièces du dossier, il était bien évident que les accidents pouvaient être attribués à une intoxication saturnine : les certificats médicaux, l'analyse faite à Buenos-Ayres, venaient d'ailleurs le démontrer surabondamment; la preuve en était faite par l'absence de phénomènes morbides chez les officiers du bord qui n'avaient pas ou pour ainsi dire pas fait usage de l'eau distillée. Mais comment se faisait-il que les accidents se soient déclarés aussi vite et sous quelle forme le plomb pénétrait-il dans l'économie? C'est ce qu'il nous fallait rechercher.

Pour élucider la question, nous avons essayé d'opérer dans des conditions analogues à celles qui se trouvaient réunies à bord de la cuisine distillatoire du *Caldera*. Après nous être procuré une certaine quantité d'eau de mer, nous l'avons distillée, soit dans des vases en verre, soit dans des vases métalliques, et suivant les conditions dans lesquelles nous opérions, nous obtenions des résultats tout à fait dissemblables. Ainsi, de l'eau de mer a été distillée dans un appareil en verre neuf, muni d'une allonge et d'un réfrigérant, et l'on a fait passer la vapeur avant de la condenser : 1° sur un alliage contenant 25 p. 100 de plomb et offrant une très-large surface ; 2° sur un deuxième alliage contenant 20 p. 100 de plomb et dans les mêmes conditions. On a recueilli chaque fois 5 litres d'eau distillée ; dans ces deux premières opérations, le liquide ne renfermait pas de plomb, car les 5 litres réduits, par évaporation, à ne plus représenter que 100 centimètres cubes, n'étaient nullement impressionnés par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque, de la potasse, de l'iodure de potassium, du chromate de potasse, de l'hydrogène sulfuré gazeux.

Mais comme, pour nous, l'air devait exercer une grande influence sur le résultat définitif de l'opération, après avoir constaté qu'une première fois les recherches avaient été néga-

tives, on recommença l'expérience en se servant des mêmes appareils et des mêmes alliages, puis on l'interrompit pour laisser les lames métalliques humides et exposées pendant douze heures à l'action de l'air circulant dans l'appareil réfrigérant; après ce temps le métal s'était terni, il était recouvert d'une couche jaunâtre, et lorsqu'on recommença la distillation, l'eau condensée contenait des traces de plomb à l'état d'oxychlorure. Nous avions eu pour but, dans cette seconde série d'expériences, de réaliser ce qui se passait à bord du bâtiment, car la distillation ne s'effectuait que pendant le jour, et la nuit les surfaces métalliques humides restaient en contact avec l'air, puisque l'étamage existait aussi bien à la face interne qu'à la face externe de l'appareil.

Nous avons voulu contrôler ces résultats par un autre mode d'expérimentation, afin de voir si le métal serait attaqué sous l'influence de la chaleur. Voici ce qui a été fait :

1° Des lames d'alliage à 25 et à 20 p. 100 de plomb ont été abandonnées à l'air libre dans des soucoupes contenant de l'eau de mer distillée; en quelques heures elles se sont couvertes de taches jaunes, et après deux jours, l'eau s'étant complétement évaporée, on a trouvé sur le vase un enduit jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique. Cette liqueur acide, évaporée à siccité et reprise par l'eau distillée, précipitait abondamment par les réactifs du plomb. C'était de l'oxychlorure de ce métal qui s'était formé dans le vase.— Tous les alliages préparés par nous et expérimentés ont donné les mêmes résultats, à l'exception toutefois de celui à 5 p. 100 qui s'est peu altéré dans les mêmes conditions.

2° Des lames d'alliage à 25 p. 100 de plomb ont été placées dans une soucoupe, comme dans l'expérience précédente, mais cette fois on remplaça l'eau de mer distillée par de l'eau de mer ordinaire; au bout de quelque temps le liquide contenait du plomb en dissolution, mais l'altération était assez faible, ainsi que le prouvent les chiffres suivants : après soixante-douze heures de contact, la pièce d'essai pesant 15^{gr},405 n'avait perdu à la fin de l'opération que 0^{gr},015 de son poids.

Des expériences que nous venons de relater il résulte donc cette démonstration que, aussi bien à froid qu'avec l'aide de la

chaleur, l'eau de mer attaque très-facilement les alliages servant à l'étamage, lorsque ceux-ci renferment au delà de 5 p. 100 de plomb.

Une autre conclusion doit se tirer forcément des résultats que nous avons obtenus. Nous avons dit : 1° que lorsque l'on abandonnait le métal à froid dans l'eau de mer distillée, il se formait de l'oxychlorure de plomb; 2° que lors de la distillation effectuée après un temps d'arrêt de douze heures, on avait retrouvé dans l'eau condensée ce même corps.

Pour que ce sel puisse se former, il fallait nécessairement que l'eau distillée renfermât de l'acide chlorhydrique libre. Nos investigations se sont alors portées de ce côté, et pour obtenir la preuve de sa présence, nous avons distillé dans un vase en verre neuf, une certaine quantité d'eau de mer, en fractionnant le produit obtenu. L'eau condensée au début de l'opération n'a pas de saveur acide; elle est sans action sur la teinture bleue de tournesol; elle n'est pas impressionnée par l'addition d'azotate d'argent, mais à mesure que l'on se rapproche de la fin de l'opération, l'eau perd notablement de son caractère de pureté apparente : elle prend un goût de plus en plus acide; l'azotate d'argent y produit un trouble qui disparaît si l'on y ajoute de l'ammoniaque et reste insoluble dans l'acide azotique bouillant (caractères du chlorure d'argent), et qui se rassemble au bout de vingt-quatre heures sous forme de précipité. Vers la fin de l'opération, l'eau devient fort acide, et si l'on redistille tout ce qui a été obtenu dans un appareil en verre, celui-ci se trouve très-sensiblement attaqué; l'acide chlorhydrique formé réagit sur le silicate de soude qui constitue le vase et il y a formation de chlorure de sodium.

Cette formation d'acide chlorhydrique s'explique facilement : l'eau de mer a la composition suivante (Dumas, *Traité de chimie appliquée aux arts*, t. II, p. 462) :

Chlorure de sodium.	2gr,50	
— de magnésium.	0 ,35	
Sulfate de magnésie.	0 ,58	3,46
Carbonate de chaux et de magnésie.	0 ,02	
Sulfate de chaux.	0 ,01	
Eau.		96.54
		100,00

c'est-à-dire qu'elle contient par litre 34^{gr},60 de sels, dont l'un d'eux, le chlorure de magnésium, y est renfermé dans la proportion de 3^{gr},50. Ce corps est très-altérable en présence de l'eau et sous l'influence de la chaleur; il se décompose facilement, surtout lorsque l'eau vient à se concentrer et que les parois des vases sont portées à une haute température. Alors son chlore s'unit à l'hydrogène de l'eau décomposée pour former de l'acide chlorhydrique tandis que le magnésium s'oxyde et se transforme en magnésie.

C'est ce qui avait lieu dans nos vases distillatoires à la fin de l'opération.

Les mêmes effets doivent se reproduire, et avec bien plus de facilité, dans les cuisines distillatoires des navires; le fourneau en tôle est très-bon conducteur de la chaleur, et dans les parties voisines du fond de la caisse, l'action du combustible doit porter les plaques métalliques à une température voisine du rouge; alors la décomposition du chlorure de magnésium se fait très-aisément et d'abondantes quantités d'acide chlorhydrique gazeux doivent se dégager, surtout si l'on n'a pas soin après chaque opération d'enlever l'eau de mer restant dans la chaudière ou si l'on a poussé la vaporisation jusqu'à siccité.

Il était utile de connaître l'action approximative de cette eau distillée acide sur l'alliage plombifère fabriqué par nous. C'est ce que nous avons réalisé. Nous avons abandonné une lame d'alliage à 20 p. 100 de plomb dans de l'eau de mer distillée et recueillie à la fin d'une opération : cette eau était franchement acide, le poids initial du métal étant de 0^{gr},582; après quarante-huit heures la lame avait perdu 0^{gr},035, c'est-à-dire que pendant ce temps 1 kilogramme d'alliage aurait perdu 60^{gr},10. Ce dernier chiffre est assez effrayant pour se passer de commentaire.

Il devient, à la suite des travaux que nous venons de relater avec le plus grand soin, très-facile de se rendre compte de la façon dont peut se produire sur des navires l'intoxication saturnine. Lors de la distillation, le chlorure de magnésium de l'eau de mer se trouve décomposé, fournit de l'acide chlorhydrique gazeux qui se mélange à la vapeur d'eau et est entraîné avec celle-ci, tant qu'il n'y a pas de temps d'arrêt dans

l'opération ; mais, si l'on interrompt la distillation, la vapeur acide se condense avec l'eau sur les surfaces étamées et y forme alors, sous l'influence de l'air, de l'oxychlorure de plomb, lequel, peu adhérent au métal, sera entraîné par la vapeur produite lors d'une nouvelle distillation et se trouvera dans l'eau condensée sous forme de poudre très-divisée.

Nous conclurons donc de tous les faits que nous venons d'exposer que s'il est possible de distiller de l'eau de mer dans des appareils étamés avec un alliage à 25 p. 100 et à plus forte raison avec soudures à 50 p. 100, c'est à des conditions formelles irréalisables en partie à la mer : 1° de ne pas interrompre l'opération afin de prévenir la rentrée de l'air dans l'appareil de condensation ; 2° de conserver l'eau distillée dans des vases en verre, en grès ou en bois ; 3° d'éviter l'emploi de vases étamés pour préparer avec cette eau les aliments.

Comme ces conditions ne peuvent être imposées, il est certain qu'il est bien plus prudent d'*interdire formellement l'emploi des étamages plombifères*.

4° *Question*. « Enfin, est-ce à la composition vicieuse de l'étamage de l'appareil distillatoire du *Caldera* qu'il faut attribuer les accidents observés ? »

De tout ce que nous avons démontré précédemment, il est facile de conclure que le plomb est très-facilement attaqué par l'eau aérée, qu'il l'est très-énergiquement par l'eau de mer distillée dans les appareils indiqués, parce que celle-ci renferme de notables quantités d'acide chlorhydrique libre, et que par conséquent on doit éviter complétement l'emploi d'alliages contenant du plomb, lorsqu'on destine les vases étamés à la confection de produits alimentaires. Comme nous avons vu que même les alliages à 5 p. 100 de plomb ne peuvent servir, que l'eau distillée obtenue avec la cuisine distillatoire doit être forcément toxique si l'étamage a été mal fait, nous n'hésitons pas à conclure que, puisqu'il y a eu maladie constatée, chez les hommes du navire le *Caldera*, qui ont fait le voyage du Havre à Buenos-Ayres, en 1874 ; que, puisque cette maladie a été reconnue être due à une intoxication saturnine, c'est bien à l'usage de vases étamés avec un alliage vicieux et d'une cui-

sine distillatoire fournissant de l'eau acide qu'il faut attribuer les accidents produits.

Pour les vases de cuisine proprement dits, le mode d'étamage indiqué est d'autant plus dangereux que pour la coction des aliments il est indispensable d'ajouter à l'eau une certaine quantité de sel marin : or nous avons vu que dans ces conditions l'alliage est encore plus facilement attaqué; aussi n'hésitons-nous pas à croire que ces vases ont dû contribuer pour beaucoup dans la production des accidents (1).

Conclusions. — Pour résumer sous la forme la plus concise possible les diverses conclusions qui se trouvent présentées après chaque question, nous dirons :

1° Le plomb ne doit pas et ne peut pas entrer dans la composition des étamages pour vases destinés à l'usage alimentaire;

2° Même lorsque l'eau n'en contient que des traces, ce métal est toujours nuisible;

3° Les alliages à 25 p. 100 et 50 p. 100 sont éminemment dangereux, car ils sont très-facilement attaqués, surtout par l'eau de mer. C'est particulièrement pour l'usage de la marine que les étamages devraient être faits avec de l'étain fin, car en cours de voyage il est souvent impossible de donner des soins convenables lorsqu'une maladie se déclare;

4° On peut attribuer à la composition vicieuse de l'étamage de l'appareil distillatoire en cuivre et des ustensiles de cuisine du *Caldera* la maladie dont les hommes de ce navire ont été atteints pendant leur traversée du Havre à Buenos-Ayres.

Nous ajouterons, en terminant, que ces conclusions ont été acceptées par la Cour.

---

(1) Il importe de rappeler aux lecteurs du *Journal de pharmacie et de chimie* que M. Fordos a publié dans ce recueil d'intéressantes recherches sur les étamages contenant du plomb. (Voir t. XX, p. 443, t. XXI, p. 394, et t. XXII, p. 19.) Les notes de M. Fordos ont été également publiées dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*.

NÉCROLOGIE.

Nous avons la douleur d'annoncer la mort de notre savant et cher collaborateur M. Buignet, professeur à l'École supérieure de pharmacie, membre de l'Académie de médecine et du Conseil de salubrité de la Seine, secrétaire général de la Société de pharmacie de Paris. Ses obsèques ont eu lieu le 11 du mois dernier à l'église Saint-Sulpice. Plusieurs membres de l'Académie des sciences, une députation de l'Académie de médecine, les professeurs et les agrégés de l'École supérieure de pharmacie en robes, le Conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine, la Société de pharmacie, un grand nombre de pharmaciens de Paris, tous les élèves civils et militaires de l'École, assistaient à cette cérémonie funèbre. Les cordons du poêle étaient tenus par MM. Chatin, Poggiale, Coulier et le docteur Delpech. Les élèves de l'École ont déposé une couronne sur la tombe de leur éminent et regretté professeur.

Le corps a été inhumé au cimetière du Père-Lachaise. Nous publierons dans le prochain numéro les discours qui ont été prononcés sur la tombe de M. Buignet.

VARIÉTÉS.

Préparation du noir de platine au moyen de la glycérine (1). — D'après M. Milan R. Zdrawkovitch, quand on fait bouillir le tétrachlorure de platine avec de la glycérine, la solution ne tarde pas à devenir rouge sombre (réduction du tétrachlorure $PtCl^4$ en chlorure de platine $PtCl^2$). Après quelques instants, il se forme un précipité noir de platine divisé, en suspension dans le liquide, mais qui ne tarde pas à tomber au fond du vase. Le précipité lavé et séché est d'un gris noir.

Le noir de platine obtenu ainsi est peu actif. Mais si l'on fait intervenir de la potasse caustique dans la réaction, le noir

(1) *Revue scientifique.*

qui en résulte est doué d'une énergie catalytique considérable.

Il suffit de prendre : 15^{cc} de glycérine de 25 à 27° Baumé, et 10^{cc} de potasse de densité 1,08. On agite un peu pour bien mélanger les liquides, on chauffe, et quand la solution commence à bouillir, on verse goutte à goutte 3^{cc} à 5^{cc} de tétrachlorure de platine (étendu comme le réactif des laboratoires).

Presque instantanément le platine se précipite sous la forme d'une poussière ou de flocons noirs. On laisse le liquide bouillir pendant quelques minutes, jusqu'à ce que le platine tombe au fond du vase. On décante et on lave le précipité en faisant bouillir successivement avec de l'acide chlorhydrique et avec de l'eau.

BIBLIOGRAPHIE.

Sur le climat, la flore et la météorologie de Nemours (Algérie); par M. Warnier, pharmacien-major.

Djemma-Ghazouat, aujourd'hui Nemours, est la ville la plus occidentale du littoral algérien, au fond d'un golfe où la Méditerranée s'enfonce le plus dans le continent africain, par 4° de longitude ouest et 36° de latitude nord.

Le travail de M. Warnier comprend :

1° Le catalogue des plantes qu'il a récoltées en 1869 et en 1870. Dans l'espace de seize mois il a pu recueillir, et préparer en herbier, plus de huit cents espèces. Déjà sept cents environ se trouvent énumérées dans le tableau joint à son travail, avec leur nom, en latin, avec l'indication du nom des auteurs, et disposées selon l'ordre des familles naturelles. MM. Cosson, Letourneux et Debeaux ont exactement vérifié les noms de toutes les espèces citées dans ce catalogue;

2° Un premier tableau qui indique, par jour et par mois, la quantité d'eau tombée, et un second tableau graphique qui fait saisir, d'un coup d'œil, la proportion et l'ensemble de ces résultats. On voit ainsi qu'il est tombé 0^{m},04 d'eau environ par mois ; c'est assez dire que cette période a été relativement sèche. Ces pluies suffisent cependant pour entretenir les sources peu puissantes qui alimentent la ville;

3° Des renseignements intéressants sur les eaux dont on fait

usage à Nemours. Ces eaux sont loin d'être d'une qualité supérieure. L'eau la moins chargée de substances salines est celle de la rivière Râzouana, elle marque 61° à l'hydrotimètre. La source qui a le degré le plus approchant est celle de Sidi-Amar, dans le ravin du même nom et très-estimée par les Arabes : elle marque 65°. Viennent ensuite les diverses sources captées, dont le degré est 72. On retrouve ce même titre dans l'eau d'un puits resté en grande vogue, dans la rue du Payeur, à cause de sa fraîcheur relative. Le degré thermométrique des eaux de puits oscille généralement entre 21° et 22°.

L'eau de la mer Méditerranée, le matin, dans la saison la plus froide, un peu avant le lever du soleil, ne descend jamais au-dessous de 19°. L'été, dans les plus fortes chaleurs, après midi, à quelques mètres au large, la température de ces eaux ne dépasse point 27°, en moyenne 23. La température de l'atmosphère qui oscille entre + 4° et + 42°, est également de + 23° en moyenne.

CHRONIQUE SCIENTIFIQUE.

Service de santé militaire. — Un concours pour les emplois d'élève du service de santé militaire s'ouvrira : à Paris, le 21 août 1876 ; à Lille, le 30 du même mois ; à Nancy, le 4 septembre ; à Besançon, le 9 du même mois ; à Lyon, le 12 du même mois ; à Marseille, le 16 du même mois ; à Montpellier, le 19 du même mois ; à Toulouse, le 23 du même mois ; à Bordeaux, le 27 du même mois ; à Rennes, le 2 octobre.

Un concours pour un emploi de suppléant des chaires de chimie, pharmacie, matière médicale et histoire naturelle s'ouvrira le 14 novembre 1876 à l'*École de médecine et de pharmacie de Rennes.*

Un autre concours pour deux emplois de suppléants des sciences naturelles s'ouvrira à l'*École de plein exercice de médecine et de pharmacie de Marseille*, le 20 novembre 1876.

MM. Lasègue et Oulmont sont élus membres de l'Académie de médecine.

M. Perrier est nommé professeur de zoologie au Muséum d'histoire naturelle.

M. le professeur Béhier, membre de l'Académie de médecine, vient de mourir.

La section de médecine de l'Académie des sciences a classé dans l'ordre suivant six candidats pour la place déclarée vacante : 1° notre savant collaborateur M. Gubler ; 2° M. Vulpian ; 3° MM. Barth et Piorry ; 4° MM. Davaine et Marey.

L'assemblée générale annuelle de la société de prévoyance des pharmaciens de 1re classe de la Seine a eu lieu le 12 avril dernier. On a entendu dans cette séance MM. Champigny, secrétaire général, Fontoynont, Capgrand et Bornet. M. Durozier est nommé président pour 1876-1877.

M. J. a été condamné, comme prête-nom, à 300 francs de dommages-intérêts.

Le tribunal de police correctionnelle de Rouen a condamné un épicier à 500 francs d'amende pour avoir mis en vente des produits dont la fabrication et le débit sont réservés par la loi aux pharmaciens. Il s'agissait particulièrement de la vente de boîtes de pâte de réglisse.

Deux herboristes ont été condamnés à 500 francs d'amende et à 300 francs de dommages-intérêts envers les parties civiles.

La Cour de cassation a décidé que le pharmacien qui, sans une ordonnance de médecin et en l'absence d'un cas de force majeure, débite un médicament, contrevient à la loi du 24 germinal an XI, et se rend coupable d'exercice illégal de la médecine.

Le tribunal correctionnel de Saint-Étienne a condamné deux propriétaires de pharmacie à 100 francs d'amende, parce que les gérants diplômés ne résidaient pas à Saint-Étienne. Dans un arrêt récent, la Cour de cassation a décidé que « nul ne peut ouvrir une officine de pharmacien s'il n'est en même temps propriétaire du fonds et muni d'un diplôme de pharmacien ».

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

La colchicine considérée comme un réactif général des acides minéraux; par M. FLUCKIGER (1). — Les acides organiques et, en général, aussi l'acide phosphorique s'opposent à la manifestation de nombreuses réactions : le sulfocyanure de potassium, par exemple, ne colore pas en rouge l'acétate de peroxyde de fer si l'on ne fait intervenir une goutte d'un acide minéral. L'acétate de peroxyde de fer ne met pas l'iode de l'iodure de potassium en liberté si l'on n'ajoute également à la liqueur une trace d'un acide minéral.

La colchicine conduit au même but; mais, en raison de la faible altération des solutions de colchicine pure, M. Fluckiger conseille d'en préparer rapidement une solution-réactif en opérant de la façon suivante : il fait bouillir 1 gramme de semences de colchique entières avec 1 gramme d'alcool et 3 grammes d'eau, passe et concentre le liquide en extrait sirupeux. Il verse de l'alcool absolu dans cette liqueur tant qu'il se forme un précipité, et sépare le liquide du précipité par simple repos. Cela fait, il chasse l'alcool par évaporation, et ajoute au résidu un poids d'eau à peu près égal à celui des semences. Cette solution de colchicine, suffisamment étendue d'eau pour qu'elle devienne à peu près incolore, est le réactif de M. Fluckiger. Au contact de l'acide azotique concentré ou de l'acide sulfurique, cette solution de colchicine devient jaune; si l'on ajoute une goutte d'acide azotique au mélange d'acide sulfurique et de colchicine, la liqueur devient bleue violacée. La même solution de colchicine, additionnée d'acide azotique, puis d'un granule de soude caustique, donne une coloration orangée (Johannson). La solution de Mayer (50 grammes d'iodure de potassium et $13^{gr},05$ de bichlorure de mercure pour un litre) donne un précipité dans la solution-réactif de colchicine additionnée d'acide sulfurique.

(1) *Neues Repert. für Pharm.*, 1876, p. 18.

La même solution mercurielle trouble ou précipite légèrement en blanc la solution-réactif de colchicine, ce qui rend vraisemblable l'existence d'un second alcaloïde dans le colchique. En général, l'addition d'un acide organique au mélange de ces deux réactifs augmente le trouble, mais souvent l'effet produit est à peine sensible. En laissant reposer pendant quelque temps cette solution, elle devient un réactif précieux des acides minéraux, car la moindre trace d'un acide minéral y produit un précipité d'un beau jaune clair. Les acides organiques sont impuissants à produire ce précipité jaune; l'acide arsénique et le protosulfate de fer sont également sans effet; tandis que l'acide phosphorique provoque l'apparition de ce précipité jaune, moins énergiquement que l'acide chlorhydrique, et celui-ci moins aisément que les acides azotique et sulfurique.

Ainsi donc, la solution mercurielle ne précipite pas la solution-réactif de colchicine en présence des acides organiques, mais la moindre trace d'un acide minéral libre (1/2 p. 100 d'acide sulfurique libre, par exemple, dans de l'acide acétique) fait immédiatement apparaître le précipité jaune caractéristique. Cette réaction est donc précieuse pour mettre en évidence la présence de l'aide sulfurique libre dans le vinaigre.

Sur l'angélicine et divers autres produits de la racine d'angélique (1); par M. C. BRIMMER. — L'angélicine a été obtenue, en 1842, par M. L. A. Buchner; de nouvelles études dues à M. Brimmer ont conduit ce chimiste à considérer ce produit comme identique à l'hydrocarotine $C^{36}H^{30}O^{2}$, isolée des racines du *Daucus carota* par M. Bœdecker. L'angélicine est en petites feuilles blanches, soyeuses, insipides et inodores, qui flottent sur l'eau sans se mouiller, peu solubles dans l'alcool froid, très-solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine et même dans l'huile d'olive surtout à chaud. Elle

(1) *Neues Repert. für Pharm.*, déc. 1875.
Lire sur ce sujet le *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, 1842, t. II, p. 125.

fond à 126°,5. Chauffés au-dessus de 100°, les cristaux d'angélicine jaunissent de plus en plus jusqu'à leur point de fusion; l'angélicine fondue se prend vers 118° en une masse opaque et amorphe. Au delà de son point de fusion, l'angélicine rougit, et sa couleur se fonce de plus en plus jusqu'à la carbonisation ; vers 280°, il s'en dégage des vapeurs blanches qui se condensent en gouttelettes huileuses. L'acide sulfurique colore en rouge les cristaux d'angélicine, et peu à peu la teinte rouge se communique à tout le liquide; à chaud, le mélange devient rouge brun, et l'eau en précipite des flocons d'un blanc sale.

Le sucre que renferme la racine d'angélique est du sucre de canne parfaitement cristallisable.

Quand on traite la racine d'angélique par l'alcool et que l'on évapore le liquide, on obtient un résidu formé de deux couches, l'une résinoïde, l'autre aqueuse et sirupeuse. La matière résinoïde forme à peu près 1/18 du poids de la racine sèche; soumise à l'action de la potasse caustique, elle donne de l'acide acétique, de l'acide butyrique et divers autres acides gras, enfin une substance cristallisée incolore que l'on a purifiée par sublimation entre deux verres de montre et reconnue pour de la *résorcine*. Sa solution devient violette au contact du perchlorure de fer, et réduit, à chaud, l'azotate d'argent. D'autre part, ces cristaux ont donné des résultats positifs en les soumettant aux réactions suivantes : 1° On les a chauffés jusqu'à l'ébullition dans un mélange d'acide phtalique et d'acide sulfurique, après quoi leur solution étendue de beaucoup d'eau puis de potasse caustique est devenue fluorescente avec une magnifique teinte verte (Bayer). 2° D'autres cristaux ont été mis sur un verre de montre avec quelques gouttes d'acide azotique saturé de vapeurs nitreuses. Il s'est peu à peu formé des cristaux rouges de diazorésorcine, qui se dissolvent dans l'ammoniaque et la colorent en bleu (Weselsky). C'est donc bien là de la résorcine.

M. Brimme a aussi extrait de l'acide angélicique cristallisé et de l'acide pyrocatéchucique de la racine d'angélique.

Des gaz dégagés quand l'acide azotique réagit sur

les métaux; par M. Acworth (1). — A froid, au contact du cuivre métallique, l'acide azotique donne presque exclusivement 90 à 95 p. 100 de bioxyde d'azote. La réaction est d'autant plus énergique que l'acide est plus concentré et la température plus élevée. Si l'acide azotique agit sur le cuivre en présence d'une solution saturée ou à peu près saturée d'azotate de cuivre, on obtient surtout du protoxyde d'azote (pas moins de 85 p. 100). En présence de l'azotate d'ammoniaque, le gaz qui se dégage renferme de l'azote et du protoxyde d'azote avec des proportions variées de bioxyde d'azote.

Quand l'acide azotique réagit sur le zinc en présence de l'azotate d'ammoniaque, il se dégage surtout de l'azote. Le fer donne les mêmes résultats que le zinc.

Un mélange de mercure, d'acide azotique et d'azotate d'ammoniaque ne donne guère que de l'azote. La réaction est lente.

L'argent dégage de l'acide azotique, du bioxyde d'azote et de l'azote. En présence de l'azotate d'ammoniaque, le mélange contient du bioxyde d'azote et surtout de l'azote (82-64 p. 100).

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'hespéridine; par M. A. Hilger (2). — C'est en 1828 (3) que l'hespéridine fut découverte à peu près vers le même temps par Lebreton, en France, et par Brandes, en Allemagne. Cette substance est devenue l'objet de nombreuses études que M. Hilger vient de soumettre à un nouvel examen. Il résulte de ces divers travaux que les oranges mûres ne donnent qu'un faible rendement et que la partie blanche et parenchymateuse du fruit est la seule sur laquelle il importe

---

(1) *Journal of the chemical Society.*

(2) *Neues Repert. f. Pharm.*, 1876, p. 129.

(3) *Journ. de pharmacie*, juillet 1828, p. 129.

d'opérer. Les orangettes vertes et sèches du commerce sont d'un excellent rendement; elles produisent jusqu'à 5 et 8 p. 100 d'hespéridine, en procédant comme il suit : on épuise d'abord par l'eau froide les oranges vertes grossièrement pulvérisées, puis par un mélange de parties égales d'alcool et d'eau auquel on a ajouté un centième de son poids d'hydrate de potasse. On précipite l'hespéridine de cette liqueur en la sursaturant avec de l'acide chlorhydrique; elle se dépose sous la forme de masses cristallines sphériques, de couleur jaune, que l'on purifie de la façon suivante : on dissout à froid l'hespéridine brute dans une liqueur contenant 5 p. 100 de potasse caustique; on additionne cette solution d'une grande quantité d'alcool pour en séparer de nombreuses impuretés de couleur brune et d'aspect résineux; en versant un excès d'acide chlorhydrique pur dans la liqueur alcaline devenue limpide, on précipite des cristaux d'hespéridine, que l'on purifie, à chaud, dans de l'acide acétique étendu d'eau.

L'hespéridine cristallise de ses solutions dans l'eau, l'alcool ou dans les acides dilués sous la forme d'aiguilles microscopiques fines; quand on la précipite de sa solution alcaline au moyen des acides, elle se dépose en cristaux sphériques; précipitée d'une solution alcoolique ou par l'addition d'un acide à sa solution alcaline, elle prend l'aspect d'un agrégat sphérique de cristaux parfois volumineux. L'eau froide la dissout à peine $\left(\frac{1}{5,000}\right)$; elle est plus soluble dans l'alcool et surtout dans l'acide acétique bouillant; elle est insoluble dans l'éther, la benzine, les huiles essentielles et les huiles grasses. Les acides dilués sont sans action appréciable sur l'hespéridine; l'acide sulfurique concentré la colore en rouge; les alcalis caustiques dissolvent d'abord l'hespéridine pure sans la colorer, mais peu à peu la solution jaunit, devient orangée; l'acétate basique de plomb, l'eau de baryte agissent à peu près de même. La liqueur de Fehling n'est pas réduite par l'hespéridine.

Deux réactions servent à caractériser l'hespéridine :

1° Quand on évapore à siccité une solution assez concentrée de potasse caustique sur de l'hespéridine, et que l'on sursature ensuite le résidu avec de l'acide sulfurique étendu, enfin qu'on

le chauffe avec précaution, on donne lieu à une coloration qui varie du rouge au violet. 2° Si l'on chauffe dans une capsule 0gr,1 à 0gr,2 d'hespéridine avec un poids décuple d'une solution concentrée de potasse caustique, au point de produire un commencement de fusion et de décoloration et qu'en ce moment on neutralise le mélange par un acide, puis que l'on y ajoute une solution étendue de perchlorure de fer, on obtient immédiatement une coloration verte; une addition de soude caustique donnerait une coloration verte passant au bleu, au violet et finalement au rouge, résultant de la production de l'acide protocatéchique.

D'après M. Hilger, 1° Brandes, Lebreton, Jonas et Pfeffer ont décrit un même produit; 2° l'hespéridine de M. de Vry est un mélange d'hespéridine et de murrayine (glycoside extrait par M. de Vry des Hespéridées); 3° l'hespéridine est un glycoside de la formule $C^{36}H^{22}O^{18}$, que les acides dilués transforment en glycose et en une substance cristalline $C^{24}H^{12}O^{8}$; enfin 4° l'hespéridine et le corps cristallisé résultant de l'action des acides sur l'hespéridine sont rapidement décomposés par l'hydrate de potasse; parmi les produits de cette transformation on trouve un corps volatil qui paraît être un alcool, et un acide bien caractérisé. L'acide protocatéchique se rencontre dans les produits ultimes de la décomposition de l'hespéridine par les alcalis.

C. Méhu.

Action du chlorure d'acétyle sur l'acide santonique et sur la santonine; par M. Fausto Sestini (1). — M. Sestini a étudié l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide santonique et sur la santonine, dans l'espoir de déterminer la constitution de ces deux substances.

Une certaine quantité d'acide santonique a été traitée dans un ballon muni d'un appareil à reflux et chauffé au bain-marée, par 8 à 10 fois son poids de chlorure d'acétyle. On a soumis le mélange à une ébullition modérée pendant 6 heures, enfin on a distillé le liquide de manière à obtenir environ les

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 5e année. 1875, p. 121.

5/6 du chlorure d'acétyle employé. Le résidu de la distillation contenue dans le ballon était liquide, dense et fumant ; on y a fait passer un courant rapide d'air froid afin d'enlever la majeure partie du chlorure d'acétyle qui restait encore. Au bout de seize heures, on a trouvé dans le récipient une substance d'un blanc jaunâtre cristallisée d'une manière confuse, qu'on a lavée rapidement avec de l'eau froide, puis bien égouttée, desséchée et enfin traitée trois fois par l'éther. On a obtenu ainsi une substance blanche, cristallisée, presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillants, peu soluble dans l'éther froid, très-soluble dans le chloroforme, fusible entre 139 et 140°. Par l'évaporation spontanée du chloroforme ce corps cristallise en prismes gros et durs terminés en pointe. Pour l'obtenir bien cristallisé, l'auteur recommande de le dissoudre dans l'éther bouillant qui, par le refroidissement, laisse déposer des prismes à quatre faces ou à six faces, petits, mais bien formés et terminés en pyramides à faces inégales. Ces cristaux, comme ceux de l'acide santonique, exercent une action marquée sur la lumière polarisée.

M. Sestini a trouvé dans ce produit de 14, 68 à 14,85 pour 100 d'acétyle ; ses analyses l'ayant conduit à la formule $C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^4$, il l'a désigné sous le nom d'acide *monoacétylsantonique*.

L'auteur avait pensé d'abord que l'acide santonique formait un dérivé diacétylique, mais il a reconnu depuis qu'il ne se produit réellement qu'un seul dérivé, celui dont il vient d'être question.

L'acide acétylsantonique, maintenu pendant deux ou trois heures dans l'eau bouillante, se transforme en acide acétique et en acide santonique. Si, au lieu d'eau, on emploie de l'alcool étendu, on obtient un produit éthylique qui fond au-dessous de 100°.

Si l'on chauffe l'acide acétylsantonique entre 180 et 200° dans une cornue placée dans un bain d'huile, il se dégage une certaine quantité de vapeurs d'acide acétique qui se condensent soit dans le col de la cornue, soit dans un récipient refroidi. Le résidu brun, traité par l'alcool et le charbon animal, donne une petite quantité de santonine facile à reconnaître aux propriétés

caractéristiques qu'elle présente de prendre une couleur jaune lorsqu'on la soumet à l'action de la lumière solaire, de se colorer en rouge par la potasse et l'alcool et d'entrer en fusion vers 170°. Sous l'influence de la chaleur, l'acide acétylsantonique se scinde en acide acétique et en anhydride santonique (santonine) conformément à l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide acétylsantonique.}}{C^{15}H^{19}(C^{4}H^{3}O)O^{4}} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^{2}H^{3}O.\ HO} + \underset{\text{Santonine.}}{C^{15}H^{18}O^{3}}$$

Sur la formation du sucre dans les fruits; par M. MERCADANTE (1). — Les recherches de MM. Cahours, Frémy, Decaisne et Chatin démontrent que les fruits, de l'origine de leur formation jusqu'à leur maturité, passent par trois périodes qui correspondent à des réactions chimiques déterminées. Dans la première période, ils se comportent comme les feuilles, ils décomposent, sous l'action des rayons solaires, l'acide carbonique et émettent de l'oxygène. Dans la seconde période, ils absorbent de l'oxygène et dégagent de l'acide carbonique. Dans la troisième période, le sucre qu'ils contiennent éprouve la fermentation alcoolique.

M. Mercadante a essayé de déterminer si le sucre arrive tout formé dans les fruits ou bien s'il s'y produit aux dépens d'un autre composé. Ses expériences ont été faites sur divers fruits appartenant à la famille des Aurantiacées, sur des poires et des prunes. Il se borne dans cette note, à publier les résultats obtenus sur ces derniers fruits.

Le 20 mai, l'auteur commença à déterminer l'acidité et le sucre des prunes vertes, et de nombreuses expériences lui prouvèrent que l'acidité et le sucre augmentaient d'une manière assez sensible. Les branches qui les portaient contenaient seulement de l'acide malique, des substances pectiques et gommeuses. Les fruits se comportaient comme les feuilles par rapport à l'air ambiant ; ils émettaient pendant le jour de l'oxygène et ils absorbaient l'acide carbonique. Il continua ses analyses jusqu'au moment où les fruits commencèrent à émettre, le jour,

---

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 5° année, 1875, p. 125.

de l'acide carbonique, et il observa qu'ils présentaient alors le maximum d'acidité. 100 grammes de pulpe renfermaient 2,76 d'acide malique. Le sucre qui s'était formé dans les fruits provenait de l'action prolongée de l'acide malique sur les substances gommeuses contenues dans les prunes.

Le poids des substances gommeuses, qui était d'abord de 6,21 pour 100, s'abaissa, le 8 juillet, à 3,27 de gomme. L'acidité avait alors presque entièrement disparu, aussi la conversion de la gomme en matière sucrée avait presque cessé.

Il résulte des analyses de M. Mercadante que la quantité de sucre s'est élevée, du 20 juin au 12 juillet, de 16^{gr},52 à 17^{gr},38, tandis que la proportion d'acide malique s'est abaissée, dans le même espace de temps, de 2^{gr},76 à 0^{gr},82. L'auteur pense que l'acide malique se transforme en sucre.

Le sucre augmente dans les fruits, pendant la période de la maturation, par suite de la transformation des acides qu'ils contiennent, tandis que l'acidité diminue considérablement. Les acides seuls concourent a la formation du sucre.

Suivant M. Mercadante, 6 atomes d'acide tartrique $+ O^6$ se transforment en $6H^2O + 2C^6H^{12}O^6 + 12CO^2$. Pour l'acide malique il faut admettre une réaction plus énergique ; 6 atomes d'acide malique $+ O^{12}$ donneraient $12CO^2 + 6H^2O + 2C^6H^{12}O^6$.

Ce chimiste a étudié les relations qui existent entre l'acide carbonique dégagé dans un temps donné, l'acide malique décomposé et le sucre formé. Il a déterminé l'acidité et le sucre de six prunes et il a fait pénétrer dix-huit autres prunes cueillies sur la même branche dans un ballon à trois tubulures ; il y a fait passer un courant d'air privé d'humidité et d'acide carbonique ; ce courant d'air sortait par la troisième tubulure du ballon, entraînait la vapeur d'eau et l'acide carbonique émis par les fruits. La vapeur d'eau et l'acide carbonique étaient absorbés par les moyens généralement employés dans les laboratoires.

L'expérience dura six jours ; on obtint 1,05 d'acide carbonique correspondant à 1^{gr},60 d'acide malique transformé en sucre, en supposant que tout l'acide carbonique obtenu provînt de la décomposition de l'acide malique. La pulpe des six prunes pesait, avant l'expérience, 46^{gr},25 et contenait 1^{gr},036 d'a-

cide malique et 8gr,23 de sucre. La pulpe des 18 prunes après l'expérience, pesait 142gr,72 et renfermait 1gr,556 d'acide malique et 25gr,72 de sucre.

Suivant l'auteur, ces résultats ont une grande importance parce qu'ils démontrent qu'il existe une relation assez exacte entre l'acide carbonique dégagé par les prunes, le sucre produit et l'acide malique décomposé. Avant l'expérience, la quantité d'acide malique pour 100 grammes de pulpe, était en effet de 2,24 et celle du sucre de 17,79; après l'expérience la pulpe ne contenait plus que 1,09 d'acide malique et, au contraire, 18,2 de sucre. La pulpe avait donc perdu 1gr,15 p. 100 d'acide malique et gagné 0gr,235 de sucre.

Dans les fruits de la famille des Aurantiacées l'acide citrique n'éprouve aucune transformation. M. Mercadante affirme que l'acide malique seul se décompose. Il se réserve, d'ailleurs, d'appuyer cette proposition sur de nouveaux faits.

Nouveau procédé pour doser l'acide tannique contenu dans les vins; par M. Campene (1). — L'auteur pense que les nombreux procédés proposés pour le dosage du tannin contenu dans les vins ne permettent pas de déterminer ce corps avec exactitude. Il propose l'acétate de zinc ammoniacal avec grand excès d'ammoniaque. Ce réactif possède la propriété de former avec le tannin du tannate de zinc insoluble dans l'eau, dans l'ammoniaque, dans un excès de réactif, et de ne donner aucun précipité par l'alcool, l'acide malique, l'acide tartrique, le bitartrate de potasse, la glycérine et l'albumine. Il produit, au contraire, un précipité soluble dans un excès de réactif et dans l'ammoniaque avec l'acide gallique, l'acide succinique, le glucose et les sels d'alumine.

Pour employer ce procédé, on ajoute au vin soumis à l'analyse un excès de réactif qui forme un précipité de tannate de zinc, mêlé à une petite quantité de matière colorante; on chauffe presque jusqu'à l'ébullition et, après le refroidissement du liquide, on jette le précipité sur un filtre qu'on lave avec de l'eau bouillante, afin d'entraîner la matière colorante. On

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 5e année, 1875, p. 129.

reprend ensuite ce précipité par l'acide sulfurique étendu d'eau et l'on obtient ainsi une solution qui renferme tout le tannin. Ce principe est dosé enfin par la méthode des volumes au moyen d'une solution titrée (1 p. 1000) de permanganate de potasse. Chaque centimètre cube de cette solution correspond à $0^{gr},0076$ d'acide tannique.

L'auteur a trouvé par cette méthode dans différents vins rouges qu'il a analysés de $0^{gr},480$ à $0^{gr},486$ d'acide tannique pour 1,000. Dans une expérience, il a ajouté 1 gramme d'acide tannique à un litre de vin et il a reconnu, par l'analyse volumétrique, qu'il contenait $1^{gr},479$ de ce corps; une seconde expérience faite dans les mêmes conditions lui a donné $1^{gr},478$.

POGGIALE.

Sur la quercite; par M. F. W. HOMANN (1). — La quercite, $C^{12}H^{12}O^{10}$, principe sucré découvert par Braconnot dans le gland de chêne, a été depuis longtemps déjà classée par M. Berthelot comme étant un alcool pentatomique. M. Homann s'est occupé de cette substance, qui n'est pas, dit-il, analogue à la mannitane, son isomère, mais constitue un alcool pentatomique particulier. Le rapprochement de la quercite et de la mannitane ne pouvait d'ailleurs être admis même *à priori* : le mode de production de la mannitane, ainsi que la facilité avec laquelle cette substance fixe les éléments de l'eau pour donner de la mannite, indiquent nettement la nature de la mannitane et éloignent cette matière de la quercite. Quant à la fonction d'alcool pentatomique attribuée depuis longtemps à la quercite, M. Homann la démontre par de nouvelles expériences.

La quercite chauffée avec un grand excès d'anhydride acétique donne un éther pentacétique. Traitée par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, la nitroquercite que l'on obtient est un éther pentanitrique. Les éthers pentacétique et pentanitrique sont résineux. Le second, desséché, détone avec énergie sous l'action de la chaleur. Sous l'influence

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1039.

d'un mélange d'anhydride acétique et d'acide acétique, la quercite forme un éther diacétique qui est amorphe.

Sur la taxine, alcaloïde du Taxus baccata; par M. W. Marmé (1). — Malgré les constatations anciennes et récentes d'empoisonnements par les baies de l'if, les propriétés toxiques des fruits et des semences de cet arbre ont été assez généralement contestées, tandis que les autres parties de la plante étaient regardées comme très-dangereuses. Lucas (2) a fait sur les feuilles du Taxus des expériences nombreuses, mais peu fructueuses, qui l'ont conduit à isoler quelques centigrammes d'un corps qu'il a nommé *taxine* et dont il a indiqué seulement quelques réactions : il avait suivi pour la préparation la méthode générale de Stas.

M. Marmé, ayant repris cette étude, a vu que la méthode en question ne donne pas dans le cas actuel des résultats satisfaisants : avec les semences elle ne donne rien; avec les feuilles elle ne fournit qu'un mélange. Le procédé suivant, appliqué soit aux semences, soit aux feuilles, conduit au contraire à de bons résultats. La matière pulvérisée ayant été épuisée par l'éther, la solution est distillée et le résidu, coloré en vert par une résine aromatique à saveur très-acre dans le cas des feuilles, très-riche en huile grasse dans celui des semences, est agité à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée et tiède. La solution aqueuse, séparée du résidu et filtrée sur du papier mouillé, donne une liqueur incolore dont l'ammoniaque ou les alcalis fixes précipitent une matière blanche et volumineuse, la taxine. Celle-ci, lavée et séchée sur l'acide sulfurique, forme une poudre cristalline blanche, insoluble dans l'eau pure et dans le pétrole léger, assez soluble dans l'eau acidulée, très-soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge; les acides azotique, chlorhydrique et phosphorique la dissolvent sans coloration. Les réactifs qui précipitent ordinairement les alcaloïdes, le tannin, l'acide phosphomolybdique, l'iodure

(1) *Chemischer centrale-Blatt*, t. VII, p. 166.
(2) A. et Th. Husemann, *die Pflanzenstoffe*, p. 488.

double de mercure et de potassium, etc., donnent dans ses solutions acides des précipités amorphes. Les chlorures de platine, d'or et de mercure ne la précipitent pas. Les sels formés par elle avec les acides ne cristallisent pas. La taxine est azotée. Elle fond vers 80°, et brûle sans résidu. Les feuilles en contiennent une plus grande proportion que les semences. L'action toxique a été constatée par des injections de solutions d'extrait éthéré de feuilles, de taxine pure.

Sur un nouvel oxyde d'urane; par M. T. FAIRLEY (1). — Quand on mélange une solution d'azotate d'urane avec de l'eau oxygénée, il se produit un précipité jaune qui lavé puis séché à 100° retient un équivalent d'eau et présente la composition UO^2+HO. On peut considérer d'après l'auteur ce bioxyde comme résultant de la combinaison d'un oxyde plus oxygéné UO^3 avec le sesquioxyde d'urane U^2O^3. Il forme des sels avec le potassium, le sodium et l'ammonium. On obtient facilement le sel sodique cristallisé en mélangeant une solution concentrée d'un sel d'urane avec de l'eau oxygénée en excès, de manière à précipiter le bioxyde, et en ajoutant de la soude caustique jusqu'à redissolution du précipité; il suffit alors d'ajouter de l'alcool pour que le sel se précipite à l'état cristallin. L'eau oxygénée permet de séparer l'urane de tous ses composés, et une solution acétique d'un sel d'urane peut être dosée au moyen de l'eau oxygénée, ou réciproquement, en se servant pour reconnaître la limite de la réaction de la couleur que fournit avec les sels d'urane le ferrocyanure de potassium.

Sur l'acide terpénique; par M. C. HEMPEL (2). — Dans une note publiée antérieurement (3), M. Hempel a fait connaître la formation d'un acide particulier dans l'oxydation ménagée de l'hydrate d'essence de térébenthine. L'auteur a étudié ce nouveau composé et l'a désigné sous le nom d'acide terpénique.

En traitant un excès de terpine par un mélange de bichro-

(1) *Chemical News*, t. XXXII, p. 219.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 357.

(3) Voir ce recueil, t. XXII, p. 398.

mate de potasse et d'acide sulfurique, la liqueur retient un acide qui, d'après les premières expériences, était sirupeux et formait des sels incristallisables. Quand on concentre la solution aqueuse de l'acide terpénique et qu'on l'abandonne à l'air, elle laisse déposer des cristaux et ne tarde pas à se prendre en masse. Après purification, le nouvel acide se présente sous la forme de lamelles incolores groupées en étoiles. Il cristallise avec deux équivalents d'eau et peut être représenté par la formule $C^{16}H^{12}O^{8} + 2HO$. Il s'effleurit à l'air. Desséché et privé de son eau de cristallisation, il fond à 90°.

L'acide terpénique est monobasique. Toutefois ses sels ont tous une réaction acide et plusieurs faits observés par l'auteur laissent subsister quelque indécision sur ce fait. Les terpénates sont, en général, fort solubles et incristallisables. Toutefois le terpénate d'argent constitue un corps cristallin que la lumière n'altère pas, et le terpénate de cuivre, obtenu par évaporation lente de sa solution, est en petits cristaux bleus nettement définis.

L'éther terpénique est cristallisable; il fond vers 36°-38° et bout à 300° environ. Le chlorure d'acétyle est sans action sur lui, même à 100°.

L'auteur fait de l'acide terpénique un homologue de l'acide térébique; il est bon de remarquer cependant que ce dernier acide est nettement bibasique.

E. Jungfleisch.

Errata. — Page 304, ligne 3, au lieu de 100 grammes de peroxyde de manganèse, lisez : 15 grammes de peroxyde de manganèse.

Le Gérant : Georges MASSON.

3466 Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Ce, rue Racine, 26.

JOURNAL
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE.

QUATRIÈME SÉRIE.

TOME VINGT-QUATRIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE ARNOUS DE RIVIÈRE ET Cie
26, rue Racine, 26.

JOURNAL

DE

PHARMACIE ET DE CHIMIE

PAR

MM. BUSSY, F. BOUDET, CAP,
BOUTRON-CHARLARD, FRÉMY, GOBLEY, LÉON SOUBEIRAN,
POGGIALE, REGNAULD, LEFORT ET PLANCHON,

CONTENANT

LES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,

UNE REVUE MÉDICALE,

Par M. le Professeur GUBLER,

UNE REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

Par M. MÉHU,

ET

UNE REVUE DES TRAVAUX CHIMIQUES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. JUNGFLEISCH

CORRESPONDANTS :

GIRARDIN, à Rouen.
MORIN, à Genève.
SOBRERO, à Turin.
BÉCHAMP, à Montpellier.
REDWOOD, à Londres.
MALAGUTI, à Rennes.
JOHN ELIOT HOWARD (F. R. S.), à Londres.
DE VRY, à La Haye.
CHRISTISON, à Édimbourg.
JACQUEMIN, à Nancy.
DRAGENDORFF, à Dorpat.

Quatrième série.

TOME VINGT-QUATRIÈME.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE DE PARIS

17, place de l'École-de-Médecine.

1876

JOURNAL

DE PHARMACIE

ET DE CHIMIE.

IVe SÉRIE. — TOME XXIV. — ANNÉE 1876, IIe PARTIE.

Sur les sels formés par le peroxyde de manganèse; par M. E. Frémy.

On sait qu'il existe un certain nombre d'oxydes qui peuvent être alternativement *indifférents, acides ou basiques.*

Quelles sont les influences qui font varier ainsi le rôle chimique d'un oxyde? Cette question, qui offre un si grand intérêt au point de vue théorique et qui se rattache aux phénomènes généraux de l'isomérie, m'a constamment préoccupé dans mes recherches sur les *acides métalliques* et *sur les hydrates;* elle se présente de nouveau dans le travail sur les sels de peroxyde de manganèse, dont je vais faire connaître les principaux résultats à l'Académie.

Le peroxyde de manganèse, pris à l'état anhydre, ne se dissout ni dans les acides ni dans les liqueurs alcalines; aussi le considère-t-on souvent comme *un oxyde indifférent.*

Dans quelques cas, le peroxyde de manganèse se comporte comme un *oxyde salin* formé par la combinaison de l'acide manganique et du protoxyde de manganèse; en effet, par l'action de la potasse en fusion, il se dédouble de la manière suivante :

$$2(MnO^2) + KO, HO = MnO^3, KO + MnO, HO.$$

Cette production de manganate de potasse, en dehors de toute influence d'oxydation extérieure et sans dégagement d'hydrogène, caractérise le peroxyde de manganèse et permet de le distinguer facilement de tous les autres oxydes de manganèse qui ne forment des manganates que par l'action des oxydants.

Le peroxyde de manganèse a été souvent aussi placé au nombre *des acides métalliques* : on trouve en effet, dans la nature, des combinaisons de peroxyde de manganèse avec différentes bases telles que la baryte : M. Weldon a produit de nombreux composés de peroxyde de manganèse avec la potasse, la soude, la chaux, la magnésie.

Je vais essayer de prouver que le peroxyde de manganèse peut jouer un quatrième rôle et se comporter, dans certains cas, comme une *véritable base.*

Le peroxyde de manganèse serait donc alternativement *indifférent*, *salin*, *acide* et *basique*.

Il est difficile de constater le rôle basique du peroxyde de manganèse dans la réaction des acides, même concentrés, sur cet oxyde pris à l'état anhydre; la température qu'il faut produire pour déterminer l'action chimique est un obstacle à la combinaison de l'oxyde de manganèse avec les acides.

J'ai combiné cependant, mais avec difficulté, le peroxyde de manganèse à l'acide sulfurique, en opérant sur l'hydrate $MnO^2,2HO$, qui s'attaque à une température plus basse que l'oxyde anhydre.

Le procédé qui m'a le mieux réussi, dans la préparation d'un sel de peroxyde de manganèse, consiste à décomposer le permanganate de potasse par un excès d'acide sulfurique, en mettant à profit la grande instabilité de l'acide permanganique et aussi l'*état naissant* de MnO^2.

Je traite 100 grammes de permanganate de potasse par 500 grammes d'acide sulfurique étendu de 150 grammes d'eau; je laisse refroidir l'acide avant de le faire agir sur le permanganate de potasse : l'acide permanganique, isolé d'abord sous forme huileuse, se décompose peu à peu en dégageant de l'oxygène : au bout de quelques jours la production du gaz cesse, et l'on obtient une liqueur d'un jaune foncé qui, dans mes recherches, est devenue une source féconde de nouveaux pro-

duits. J'avais d'abord envisagé ce corps comme le sulfate de sexquioxyde; mais j'ai été conduit à considérer ce liquide comme contenant un sulfate de peroxyde de manganèse $(SO^3)^2, MnO^2$, en m'appuyant sur les considérations suivantes :

1° Ce sel jaune, qui est déliquescent et soluble dans l'acide sulfurique, se décompose par l'eau en laissant déposer un hydrate de peroxyde de manganèse qui a pour formule $MnO^2,2HO$.

2° La liqueur qui provient de cette décomposition ne retient en dissolution, quand elle n'a pas reçu l'influence des réducteurs, que de l'acide sulfurique, sans protoxyde de manganèse; cette circonstance est importante à noter, car elle prouve que, dans le sulfate jaune, l'acide est bien combiné à l'oxyde MnO^2.

3° En soumettant le liquide jaune à la méthode d'analyse que je décrirai plus loin, j'ai trouvé que l'oxyde combiné à l'acide sulfurique a réellement pour formule MnO^2 et non Mn^2O^3.

4° La liqueur jaune abandonnée à l'air, ou mieux saturée de sulfate de potasse, laisse déposer un sous-sulfate noir, dont la composition est représentée par la formule SO^3, MnO^2 : ce sous-sulfate, traité par l'acide sulfurique, reproduit le sulfate jaune.

5° Certains sels, tels que le sulfate de protoxyde de manganèse et le sulfate de potasse, se combinent au sulfate jaune et forment des sels doubles cristallisés qui contiennent le sulfate de peroxyde de manganèse

$$(SO^3)^2, MnO^2.$$

Comme la question analytique était le point important de ce travail, j'ai essayé successivement toutes les méthodes qui pouvaient s'appliquer à l'analyse des oxydes de manganèse isolés ou en combinaison avec les acides : le procédé qui m'a donné les résultats les plus nets est celui de M. Margueritte, que M. Terreil a expérimenté récemment dans l'analyse de différents composés de manganèse; il consiste, comme on le sait, à faire agir les oxydes suroxygénés de manganèse sur du protochlorure de fer mélangé à un excès d'acide sulfurique et dont la composition est déterminée, avant et après l'expérience, au moyen d'une dissolution titrée de permanganate de potasse.

J'ai contrôlé l'exactitude de cette méthode de différentes façons, mais principalement en analysant des échantillons très-purs et bien cristallisés de *pyrolusite*, dont la composition ne laisse aucune incertitude : je suis arrivé dans ces déterminations à des nombres qui se confondent presque avec ceux donnés par la théorie; je citerai ici une de ces analyses.

	Trouvé		Théorie.
Mn.	63,62	Mn.	63,28
O.	37,00	O.	36,72

Sachant que notre savant confrère, M. Berthelot, faisait usage de l'acide oxalique dans ses analyses d'oxydes de manganèse, je l'ai prié d'apprécier, par son procédé, la composition de quelques-uns de mes produits. J'ai eu la satisfaction de reconnaître que les déterminations de M. Berthelot s'accordaient avec celles que j'ai faites.

Quant au manganèse, je l'ai dosé, tantôt à l'état de sulfate anhydre, quand les sels ne contenaient pas de potasse, tantôt en le précipitant à l'état de sesquioxyde, par le brome, en présence d'un excès d'ammoniaque.

Le mode d'analyse étant une fois fixé, j'ai pu déterminer la composition et examiner les propriétés de ce liquide jaune qu'on obtient en traitant le permanganate de potasse par l'acide sulfurique.

J'ai rencontré rarement un corps présentant plus d'intérêt, mais aussi plus de difficultés dans son étude, que ce singulier liquide; en effet, l'eau le décompose; il oxyde à froid presque tous les corps organiques et deviendra certainement un réactif précieux; il n'est stable qu'en présence d'un grand excès d'acide sulfurique; ce n'est donc qu'au moyen de la porcelaine dégourdie qu'on peut isoler et purifier les produits de sa décomposition; j'en ai obtenu cinq, qui sont le peroxyde de manganèse hydraté et amorphe, l'hydrate de peroxyde de manganèse cristallisé, différents sous-sulfates de peroxyde de manganèse, un sulfate double de protoxyde et de peroxyde de manganèse qui est cristallisé, une combinaison, également cristalline, résultant de l'action de ce dernier sel sur le bisulfate

de potasse : je décrirai rapidement quelques-uns de ces corps.

J'obtiens les hydrates de peroxyde de manganèse amorphes ou cristallisés en versant une petite quantité d'eau dans la liqueur jaune et en l'exposant à l'air pendant quelques jours.

Voici la composition de cet hydrate :

	Trouvé.				Théorie.
Mn.	44,2	44,5	45,1	Mn.	44,77
O.	24,5	25,3	25,3	O.	25,98
HO.	31,3	30,2	29,6	HO.	29,25

Dans cette décomposition, j'ai produit quelquefois un hydrate représenté par la formule $(MnO^2)^2$, 3HO ; le degré d'hydratation dépend de la quantité d'acide sulfurique que contient la liqueur.

L'hydrate de protoxyde de manganèse se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré en produisant le sulfate jaune ; mais, sous l'influence de la chaleur, ce sel se décompose presque immédiatement, dégage de l'oxygène et donne soit l'oxyde de manganèse hydraté, soit le sulfate rose : l'acide chlorhydrique le dissout en produisant un chlorure correspondant $MnCl^2$.

Lorsque, au lieu de décomposer le sulfate jaune par l'eau, on abandonne la liqueur à l'air humide et qu'on isole successivement, au moyen de la porcelaine dégourdie, les corps qui se précipitent, on obtient une série de sous-sulfates de peroxyde de manganèse qui sont noirs : celui que j'ai le plus souvent produit, dans cette décomposition, se rapprochait beaucoup de la formule SO^3, MnO^2+Aq. Ce sel se précipite aussi lorsqu'on sature la liqueur jaune avec du sulfate de potasse.

Ces sous-sulfates se dissolvent dans un excès d'acide sulfurique et régénèrent le sel jaune primitif $(SO^3)^2$, MnO^2. Je n'ai pas obtenu, à l'état de liberté, le sel $(SO^3)^2$, MnO^2, mais j'ai pu l'engager dans des sels doubles cristallisés ; c'est ainsi que j'ai déterminé sa composition.

J'ai indiqué, dans une communication précédente, que j'obtenais un sel cristallisé qui colore en rose l'acide sulfurique en

traitant le sulfate jaune par le sulfate de protoxyde de manganèse ; ce sel présente la composition suivante :

	Trouvé.			Théorie.
Mn.	16,3	17,0	Mn.	17,2
O.	7,3	8,0	O.	7,5
SO^3.	49,2	50,1	SO^3.	50,0
HO.	23,2	24,9	HO.	25,3

Ces nombres conduisent à la formule

$$4SO^3, MnO^2, MnO, 9HO.$$

Les éléments de ce sel peuvent être groupés de différentes manières ; mais, en considérant les propriétés de ce composé et son mode de formation, je pense que le mieux est de l'envisager comme un sulfate double de protoxyde et de peroxyde de manganèse ; sa formule devient alors

$$(SO^3)^2, MnO^2, (SO^3)^2, MnO, 9HO.$$

Ce sel se produit dans un grand nombre de circonstances, et principalement dans l'action de l'acide sulfurique sur le peroxyde de manganèse ou dans la décomposition du sulfate de peroxyde de manganèse par les réducteurs : l'alcool ajouté avec précaution dans la dissolution sulfurique du sel jaune donne immédiatement le sel double avec sa couleur rose. Ce sulfate est décomposé par l'eau ; dans ce cas, l'hydrate de peroxyde de manganèse se précipite, et la liqueur retient en dissolution du sulfate acide de protoxyde de manganèse.

Lorsque ce sel cristallise en présence du bisulfate de potasse, il se produit une série de corps cristallisés de couleur marron, que l'on peut considérer comme des sels qui correspondent au sulfate rose, mais dans lesquels le bisulfate de protoxyde de manganèse est remplacé d'une manière plus ou moins complète par le bisulfate de potasse.

Ces derniers sels se forment, comme tous les corps précédents, dans la dissolution sulfurique de sel jaune qu'on laisse décomposer lentement à l'air humide : leur étude et leur analyse m'ont présenté des difficultés que tous les chimistes comprendront ; il s'agissait, en effet, de déterminer la composition de corps qui se déposent souvent simultanément dans une liqueur

excessivement acide et qu'on ne peut purifier que par la porcelaine dégourdie, car l'eau les décompose.

En résumé, les expériences que je viens de faire connaître établissent l'existence de sels ayant pour base le peroxyde de manganèse MnO^2 : elles prouvent également que le sel de manganèse, qui colore en rose l'acide sulfurique, ne contient pas un oxyde de manganèse particulier, comme je l'avais pensé d'abord, mais qu'il résulte de la combinaison d'un sel de protoxyde de manganèse avec un sel de peroxyde MnO^2.

Dans ce sel rose, le protoxyde de manganèse MnO et le peroxyde MnO^2 se trouvant combinés avec l'acide sulfurique, à équivalents égaux, on pouvait penser que la base du sel était le sesquioxyde de manganèse Mn^2O^3.

Je n'ai pas adopté cette manière de voir, parce que le sel rose décomposé par un alcali donne un précipité qui cède à l'ammoniaque une quantité considérable de protoxyde de manganèse en laissant un résidu de peroxyde, tandis que le sexquioxyde de manganèse n'éprouve pas ce dédoublement : en un mot, l'oxyde retiré du sel rose se comporte comme un mélange de peroxyde et de protoxyde de manganèse et non comme un oxyde spécial.

En présence de ces faits, que deviennent les sels de sesquioxyde de manganèse? J'aborderai cette question dans un autre travail.

Je dirai, en terminant, que le peroxyde de manganèse n'est pas le seul oxyde de la forme MO^2 qui ait la propriété de s'unir aux acides pour former des sels : j'étudie, depuis quelques temps, plusieurs combinaisons définies de l'acide stannique SnO^2 avec les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, etc., qui sont aussi de véritables sels et qui présentent une certaine analogie avec ceux que produit le peroxyde de manganèse.

Le nombre des oxydes *acido-basiques* est donc plus considérable qu'on ne le pensait autrefois.

Action des acides organiques sur les tungstates de soude et de potasse; par M. Jules Lefort.

PREMIERE PARTIE.

De tous les sels minéraux considérés comme neutres, d'après les rapports de leurs composants, il n'en est pas un qui accuse, au tournesol, une réaction alcaline aussi prononcée que le tungstate neutre de soude qui a pour formule : TuO^3, NaO, 2HO.

C'est en cherchant à déterminer, à l'aide de certains acides titrés, le degré d'alcalinité de ce sel que je suis arrivé à découvrir, d'abord le mode d'action des principaux acides organiques sur les tungstates de soude et de potasse, puis à jeter quelque lumière sur quelques composés nouveaux qui viendront enrichir, du moins je l'espère, l'histoire chimique encore si obscure du tungstène.

Mes expériences ont porté, en premier lieu, sur le tungstate neutre de soude que l'on utilise aujourd'hui en très-grande quantité dans les arts pour rendre les tissus incombustibles : deux ou trois cristallisations successives suffisent pour le purifier. Ce sel est, sans contredit, le plus stable et le mieux défini des divers composés du tungstène et, en cette qualité, il m'a servi comme point de départ pour tous les tungstates acides décrits dans ce mémoire.

Le tungstate neutre de potasse ne possède pas, à beaucoup près, au tournesol, le degré d'alcalinité du tungstate de soude; néanmoins, avec les acides minéraux ou organiques, il donne lieu aux mêmes réactions que ce dernier sel : seulement, les solutions des tungstates de potasse étant plus facilement altérables au contact de l'eau et de la chaleur, ces sels sont d'une étude plus délicate, et de plus ils ne sont pas toujours aussi purs que les divers tungstates de soude.

On sait, depuis longtemps, que les tungstates, en présence des acides minéraux, ou des acides organiques, ne se comportent pas de là même manière : ainsi, tandis que les acides

nitrique, chlorhydrique et sulfurique et les tungstates alcalins donnent, dans le premier moment, si les solutions sont concentrées, des précipités considérés par les uns comme un hydrate d'acide tungstique particulier, par les autres comme des tungstates acides, la réaction finale consiste toujours à produire de l'hydrate d'acide tungstique jaune. Au contraire, les acides organiques, tels que les acides acétique, oxalique, tartrique et citrique, pour ne citer que les plus énergiques, ne présentent généralement aucune réaction apparente si les liqueurs sont un peu étendues. C'est seulement avec des solutions concentrées qu'il se forme des précipités blancs dont la composition n'a jamais été indiquée par les chimistes. Ce sont précisément les produits dérivant de ces dernières réactions que je vais faire connaître dans ce travail.

J'ai dit, plus haut, que le tungstate neutre de soude offrait, au tournesol, une réaction alcaline toute spéciale : en voici la preuve. Si l'on fait dissoudre une quantité déterminée de ce sel dans l'eau, et si l'on y ajoute peu à peu une solution concentrée et titrée d'acide acétique, oxalique, tartrique ou citrique, jusqu'à ce que la liqueur commence à rougir le papier bleu de tournesol, on découvre que chaque équivalent de tungstate exige les proportions d'acide suivantes :

Acétique, oxalique, tartrique. .	Un demi-équivalent,
Citrique.	Un tiers environ d'équivalent.

La première idée que l'on se fait de cette réaction, du moins en ce qui concerne les trois premiers acides organiques, est que la soude du tungstate se divise en deux parts égales, et que l'une s'unit à l'acide organique tandis que l'autre forme, avec l'acide tungstique, du bitungstate de soude, en vertu de l'équation et en prenant des nombres entiers :

$$2(TuO^3, NaO, Aq) + \bar{A} = 2(TuO^3), NaO + \bar{A}\,NaO, Aq.$$

Mes expériences confirment absolument cette théorie, et je montrerai par la suite que *si les acides organiques à chaud comme à froid, avec des liqueurs étendues ou concentrées, ne précipitent généralement pas l'acide des tungstates, c'est que leur action se borne à former des tungstates acides*. Ce n'est qu'avec

certains tungstates acides dont je parlerai plus bas, et dans des conditions spéciales, que les acides oxalique, tartrique et citrique précipitent de l'hydrate d'acide tungstique jaune. Quant à l'acide acétique, dont l'action sur les tungstates est pourtant si énergique, il ne déplace jamais toute la base de ces sels de manière à mettre l'acide tungstique en liberté.

Ces recherches m'amènent incidemment à dire que si les acides phosphorique, arsénieux et arsénique ne se comportent pas avec les tungstates comme leurs congénères, les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique, c'est qu'à la manière des acides organiques, ils ne séparent pas la totalité de l'alcali uni à l'acide tungstique : dans ce cas, il se produit des tungstates acides, ou bien des sels doubles.

Après ces préliminaires, je vais étudier successivement l'action de chacun des acides organiques, dont je viens de citer les noms, sur les tungstates neutres ou acides de soude et de potasse.

§ 1er. — Acide acétique et tungstates de soude.

L'emploi méthodique de l'acide acétique sur le tungstate neutre de soude, que je prends comme point de départ, permet, grâce à une séparation fractionnée de la soude, d'obtenir, en variant les modes opératoires, trois tungstates acides parfaitement définis.

Bitungstate de soude. — Lorsqu'on sature jusqu'à réaction acide au papier de tournesol une solution aqueuse et concentrée de tungstate neutre de soude par l'acide acétique cristallisable, le mélange s'échauffe et, après un ou deux jours, suivant la température ambiante, on obtient une grande quantité de cristaux prismatiques, allongés, à base de parallélogramme.

Ce sel est le bitungstate de soude qui s'est formé d'après l'équation

$$2(TuO^3,NaO,2HO)+C^4H^3O^3,HO+3HO=2(TuO^3),NaO,6HO+C^4H^3O^3,NaO,2HO.$$

Comme les cristaux retiennent un peu d'acétate de soude, on les redissout dans l'eau une deuxième et même une troisième fois pour les purifier; ils sont alors inaltérables à l'air et

ils fondent dans leur eau de cristallisation quand on les chauffe.

100 parties d'eau à + 15° en dissolvent 13 parties et ils ont pour formule : $2(TuO^3)$, NaO, $6HO$ déduite des analyses suivantes :

	Expérience (1).		
	I.	II.	Calcul.
$2TuO^3$	73,05	73,48	73,19
NaO	9,90	9,65	9,80
$6HO$	17,24	16,93	17,01
	100,19	100,06	100,00

Jusqu'ici, j'ai considéré la réaction de l'acide acétique sur le tungstate neutre de soude sans prédominance d'acide : il était encore intéressant de rechercher si en renversant le mode opératoire, c'est-à-dire en ajoutant la solution du tungstate neutre de soude dans l'acide acétique, *à froid ou à chaud*, je n'obtiendrais pas des composés différents du précédent, et, en effet, à froid, il se produit le tungstate de soude acide suivant qui n'est pas le même que celui qui se précipite à chaud avec les mêmes solutions.

Tungstate acide de soude intermédiaire. — Je désigne ce sel sous ce nom parce que si l'on décompose sa formule, difficile à concilier avec la nomenclature chimique actuelle, on voit qu'elle peut être exprimée par des équivalents égaux du bi-tungstate décrit ci-dessus et de tritungstate de soude, sel dont je parlerai tout à l'heure.

Lorsqu'on verse une solution saturée de tungstate neutre de soude dans un excès d'acide acétique cristallisable, et *à froid*,

(1) Pour l'analyse de tous les composés décrits dans ce travail, j'ai recouru à l'acide chlorhydrique et parfois à un mélange d'acides sulfurique et nitrique. Seulement, comme on est obligé, pour la purification de certains d'entre eux, d'employer de l'alcool, il faut avoir le soin, lorsqu'on se sert uniquement d'acide chlorhydrique, d'ajouter à la fin de la calcination quelques gouttes d'acide nitrique au mélange d'acide tungstique et de chlorure alcalin. Sans cela, il y a une réduction partielle de l'acide tungstique en oxyde bleu de tungstène. Enfin, pour empêcher l'acide tungstique de traverser les pores du filtre pendant les derniers lavages, j'ai employé le chlorhydrate d'ammoniaque déjà indiqué par les auteurs pour le même but.

Quant aux sels soumis à l'analyse, ils ont été généralement chauffés au bain-marie qui ne laissait éliminer que leur eau d'interposition.

il se précipite un sel blanc, amorphe, assez soluble dans l'eau et que, pour ce motif, on lave avec de l'alcool faible dans lequel il ne se dissout presque pas (1).

Ce précipité, redissous dans l'eau chaude et la solution abandonnée à elle-même, fournit de très-beaux cristaux en prismes obliques, transparents, inaltérables à l'air. A+15°, 100 parties d'eau en dissolvent 16 parties. Il a pour composition :

$$5TuO^3, 2NaO, 11HO,$$

déduite de l'analyse suivante :

	Expérience. I.	Expérience. II.	Théorie.
$5TuO^3$	77,96	78,45	78,27
$2NaO$	8,61	8,50	8,35
$11HO$	14,01	13,59	13,38
	100,58	100,54	100,00

Disons tout de suite que M. Marignac (2), qui a étudié d'une manière si remarquable un grand nombre de composés à base de tungstène, a déjà obtenu un sel de soude et un sel d'ammoniaque qui ont précisément la constitution du composé que je signale ici, et cela par des moyens très-différents du mien.

J'ai indiqué que ce tungstate acide pouvait se représenter par des équivalents égaux de bitungstate et de tritungstate de soude : pour m'assurer de ce fait, et afin de voir s'il n'était pas un simple mélange, je l'ai précipité par de l'acétate de baryte et j'en ai retiré un sel qui, à l'état anhydre, avait la formule $5TuO^3, 2BaO$.

L'existence de ce tungstate acide de soude, comme combinaison définie, est d'autant plus certaine que je décrirai plus loin un tungstate acide de potasse qui se prépare par un procédé semblable et dont la formule lui correspond.

L'acide acétique, à froid, et le tungstate neutre de soude donnent toujours le tungstate acide de soude intermédiaire que je viens de signaler : pour que cet acide organique pro-

(1) L'acétate de soude n'étant pas très-soluble dans l'alcool, il faut avoir le soin de laver le sel avec une grande quantité de ce véhicule marquant 50 à 60° *centésimaux*.

(2) *Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ série, t. LXIX, p. 30 et 50. 1863.

duise un tungstate encore plus acide, il faut qu'il soit mis, à chaud, en présence du bitungstate de soude, et alors il donne lieu au tritungstate suivant.

Tritungstate de soude. — Une solution concentrée de bitungstate de soude versée goutte à goutte dans de l'acide acétique cristallisable bouillant y occasionne un abondant dépôt blanc qui ne tarde pas à se rassembler et à prendre une consistance poisseuse. Ce sel est le tritungstate de soude qu'on purifie en le lavant avec de l'alcool faible : il se dissout dans son poids d'eau environ, et la solution, exposée au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique, cristallise en prismes allongés très-nets, mais très-ténus.

Il a pour formule $3(TuO^3)$, NaO,4HO, calculée d'après les analyses suivantes :

	Expérience. I.	Expérience. II.	Théorie.
$3TuO^3$	83,21	83,54	83,86
NaO	7,87	7,62	7,47
4HO	8,19	8,36	8,67
	99,27	99,52	100,00

La quantité d'eau inscrite dans cette formule doit être marquée d'un point d'interrogation, car le sel étant très-soluble dans l'eau, on est obligé de le laver avec de l'alccol faible qui l'imprègne alors même qu'il a été séché au bain-marie ; aussi le produit de sa calcination est-il toujours coloré en brun par suite de la destruction du véhicule alcoolique.

Chauffé au rouge, il fond en un verre que l'eau dissout difficilement.

Le tritungstate de soude n'ayant pas encore été signalé, du moins que je sache, et d'autre part une différence de 1 à 2 pour 100 en plus ou en moins dans les résultats analytiques constituant des composés particuliers, j'ai précipité ce sel par les acétates de baryte et de chaux, et les dépôts, complétement déshydratés, m'ont donné :

		Expérience.		Théorie.
Tritungstate de baryte.	$3TuO^3$	81,68	82,25	81,95
	BaO	18,29	17,85	18,05
		99,97	100,10	100,00

Tritungstate de de chaux.	$3TuO^3$......	92,15	91,95	92,55
	CaO......	7,68	8,05	7,45
		99,83	100,00	

J'indiquerai plus loin qu'il existe aussi un tritungstate de potasse que je prépare par le même procédé que celui de soude, et comme M. Marguerite (1) a déjà décrit un tritungstate d'ammoniaque qui a pour composition :

$$3(TuO^3), AzH^3, HO, 5HO,$$

j'en tire la conséquence que les tritungstates, comme combinaisons définies, doivent occuper une place particulière dans l'histoire du tungstène.

On pourrait supposer *à priori* qu'en maintenant pendant longtemps à l'action de la chaleur l'acide acétique et le tritungstate de soude, on peut soustraire la totalité de la soude à l'acide tungstique, et arriver ainsi à la série des métatungstates; mais il n'en est rien, du moins les essais que j'ai faits m'ont indiqué que la plus grande partie du tritungstate de soude résistait à l'action de l'acide acétique, malgré un séjour prolongé du mélange sur un bain de sable. La solution contient cependant une proportion notable de métatungstate de soude. Au contraire, si l'on répète cette expérience avec le tritungstate de potasse, on produit aisément du quadri ou métatungstate de potasse, ainsi que je le dirai en son lieu et place.

Dans la deuxième partie de ce mémoire, j'indiquerai les réactions que produisent l'acide acétique sur les tungstates de potasse, ainsi que les composés qui se forment avec les acides oxalique, tartrique et citrique et les divers tungstates de soude et de potasse.

Sur la rosaniline et la fuchsine ou chlorhydrate de rosaniline;
par M. Wurtz, membre de l'Académie des sciences.

L'histoire de la découverte de la rosaniline a été exposée dans le rapport de 1867, et est trop connue aujourd'hui pour

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XVII, p. 479, 1846.

qu'il soit nécessaire d'y insister. Son mode de préparation le plus usité est toujours celui qui consiste à oxyder ou plutôt à déshydrogéner par l'acide arsénique un mélange d'aniline et de toluidine. La rosaniline est une triamine dont la constitution a été dévoilée par les beaux travaux de M. Hofmann. L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$\underbrace{2C^7H^9Az}_{\text{Toluidine.}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} + O^3 = \underbrace{C^{20}H^{19}Az^3}_{\text{Rosaniline.}} + 3H^2O.$$

De notables perfectionnements ont été apportés au procédé de fabrication primitivement employé et ont permis de tirer parti des résidus autrefois sans valeur. Il en est résulté une réduction dans les prix de revient et, par conséquent, dans les prix de vente de ce beau produit. D'un autre côté, on doit toujours regretter, dans cette préparation, l'emploi, sur une grande échelle, d'un agent aussi dangereux que l'acide arsénique.

Aussi a-t-on accueilli avec une grande faveur l'annonce de la découverte d'un nouveau procédé de fabrication du chlorhydrate de rosaniline, procédé dont le principe a été indiqué par M. Coupier (1), et qui a été employé pendant quelque temps par MM. Meister Lucius et Brüning, de Höchst. Le rapporteur est en droit d'affirmer que l'auteur de ce procédé, M. Coupier, l'applique aujourd'hui dans son usine de Creil. Nous nous proposons de décrire l'un et l'autre procédé de fabrication de la rosaniline.

1° PRÉPARATION DE LA FUCHSINE OU CHLORHYDRATE DE ROSANILINE.

On introduit dans de grandes chaudières chauffées sur voûte, dans un massif de maçonnerie, et d'une capacité de 4,000 litres

---

(1) Voici l'historique de cette découverte. Dès 1860, M. Ch. Lauth a obtenu de la fuchsine en chauffant un mélange d'aniline, de nitrobenzine et de chlorure stanneux. En 1861, MM. Laurent et Casthelaz ont pris un brevet pour l'obtention d'une matière rouge par l'action du fer sur la nitrobenzine en présence de l'acide chlorhydrique. Le brevet de M. Coupier, fondé sur une réaction analogue à celle qui a été indiquée par M. Lauth, est de 1866. M. Coupier propose de faire réagir la nitrobenzine commerciale sur l'aniline (lourde) en présence du fer et de l'acide chlorhydrique.

environ, 1,000 kilogrammes d'aniline commerciale et 1,500 kilogrammes d'une solution très-concentrée d'acide arsénique renfermant 75 p. 100 d'acide. La voûte boulonnée de cette chaudière livre passage, au centre, à un axe qui est en communication avec un agitateur et qu'on met en mouvement pendant toute la durée de l'opération. Sur les côtés, la voûte porte un tuyau abducteur qui conduit dans un serpentin les vapeurs d'eau et d'aniline qui se dégagent. On chauffe de manière à maintenir la température, pendant sept à huit heures, de 190 à 200°. Pendant l'opération, il distille de l'aniline et de l'eau qu'on recueille. Lorsque la moitié environ de l'aniline a passé, on retire le feu et on laisse la réaction s'achever d'elle-même en agitant continuellement la masse. On reconnaît que la cuisson est terminée lorsqu'un échantillon prélevé sur la masse, une tâte, comme on dit, devient cassant par le refroidissement. On introduit alors peu à peu une certaine quantité d'eau bouillante dans la chaudière, de manière à « hydrater » la masse et à la fluidifier. Cela fait, on ferme à l'aide d'un robinet le tube abducteur des vapeurs, et l'on fait arriver dans la chaudière de la vapeur à haute pression.

Un autre robinet étant ouvert, la masse est chassée par un coup de vapeur dans de grandes chaudières closes, munies d'agitateurs, et dans lesquelles la dissolution du rouge brut doit s'opérer sous pression.

Dissolution du rouge brut. — Les chaudières ont une capacité de 6,000 litres environ.

Pour une cuite de rouge brut, on emploie 4,000 litres d'eau environ. On y fait arriver de la vapeur d'eau à 5 atmosphères, de manière à élever la température à 140° environ. Au bout de quatre à cinq heures, l'épuisement est terminé.

En ouvrant un robinet, on envoie alors tout le contenu de ces vases clos dans un filtre-presse, où le liquide arrive bouillant et où il laisse déposer le résidu insoluble. Ce résidu renferme, indépendamment d'une certaine quantité de matières ulmiques, de la mauvaniline, de le violaniline et une petite quantité de sels de rosaniline (arsénite et arséniate). On le soumet à un traitement qui sera indiqué plus loin. Le liquide presque bouillant qui a été chassé par la haute pression de la

vapeur à travers les feutres et les trous du filtre-presse, est conduit dans des barques où, sa température s'abaissant à 60 ou 70°, il laisse déposer une matière violette, et où il subit, par conséquent, un premier degré de purification.

Formation, séparation et cristallisation du chlorhydrate de rosaniline. — De ces barques, le liquide est transvasé dans des ristallisoirs. Il renferme de l'arsénite et de l'arséniate de rosaniline. Il s'agit de le transformer en chlorhydrate et de séparer ce dernier.

A cet effet, on ajoute à la liqueur du sel marin, dans la proportion de 120 kilogrammes pour 100 kilogrammes de rouge brut. Cette addition de sel marin est faite dans un double but : premièrement, elle détermine une double décomposition qui donne naissance à du chlorhydrate de rosaniline, de l'arsénite et de l'arséniate de sodium; en second lieu, elle donne lieu à la séparation du chlorhydrate de rosaniline formé, lequel est insoluble dans une solution saline suffisamment concentrée. Il se sépare donc, soit sous forme cristallisée, soit à l'état amorphe, et vient se rassembler à la surface. On le recueille, et, au bout de quelques jours, on coule la liqueur dans de vastes réservoirs, où elle laisse déposer une petite quantité de matière colorante, laissant une eau mère dont nous indiquons le traitement ci-après.

Le chlorhydrate de rosaniline recueilli dans l'opération précédente est repris, dans des cuves chauffées à la vapeur, par 40 à 50 fois son poids d'eau. La solution est passée au filtre et abandonnée au refroidissement dans des cristallisoirs. Le sel se dépose sous forme de cristaux magnifiques aux reflets verts irisés, soit sur les parois des barques, soit sur des tiges de cuivre qui plongent dans la solution. Les eaux mères qui ont laissé déposer ces cristaux sont précipitées par le sel marin. Il se sépare du chlorhydrate de rosaniline qu'on purifie par cristallisation, comme il vient d'être dit, et il reste une nouvelle eau mère renfermant des matières jaunes. On les réunit aux eaux mères du chlorhydrate brut.

Les résidus qui restent sur le filtre sont repris par l'eau bouillante et traités comme les matières brutes.

Traitement des eaux mères du chlorhydrate de rosaniline. —

Les eaux mères salées dont le chlorhydrate de rosaniline s'est déposé contiennent, indépendamment d'une petite quantité de rosaniline, une matière colorante jaune, de l'aniline, de l'arsénite et de l'arséniate de sodium. On précipite ces diverses matières par le carbonate de soude et l'on filtre. Le précipité rouge grenat ainsi formé renferme de la rosaniline et de la chrysaniline. Il est repris par l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique. La liqueur est précipitée par le sel marin en solution concentrée.

Le produit ainsi obtenu est livré au commerce sous le nom de grenat (marque J. O. O.) ou de fuchsine jaune. C'est un mélange de chlorhydrate de rosaniline et de chrysaniline. Celui-ci donnant du jaune, le mélange fournit en teinture des nuances plus rouges que la rosaniline pure, dont la teinte tire sur le violet.

Pour séparer entièrement les deux matières colorantes, on peut dissoudre le mélange à chaud dans des solutions acides; le chlorhydrate de rosaniline se dépose, celui de chrysaniline reste en solution avec une certaine quantité du premier chlorhydrate.

Quant à la liqueur qui a été séparée du précipité formé par le carbonate de soude, elle renferme de l'arsénite et de l'arséniate de soude, ainsi que de l'aniline. On y ajoute un excès de chaux et l'on distille. Il passe une eau laiteuse que l'on verse dans des tonneaux où l'aniline se sépare et se rassemble au fond; l'eau qui surnage et qui est saturée d'aniline rentre dans le travail; on s'en sert comme de dissolvant.

Le précipité calcaire qui reste dans les chaudières, et qui renferme tout l'arsenic à l'état d'arsénite et d'arséniate de chaux, constitue le dernier résidu. On le met de côté et l'on peut quelquefois s'en débarrasser en l'utilisant comme matière première pour la fabrication des acides de l'arsenic.

Rosaniline. — Pour la fabrication du bleu et pour d'autres usages, on a besoin de préparer de la rosaniline libre par la décomposition de son chlorhydrate. Pour cela, on dissout ce sel dans 25 ou 30 fois son poids d'eau. La dissolution s'opère dans des chaudières à la pression ordinaire. Lorsqu'elle est terminée, on filtre et l'on ajoute à la liqueur de la soude caus-

Par le refroidissement, la rosaniline, qui
·s des liqueurs légèrement alcalines, se
ux peu colorés.
à décomposer sous pression le
'eau de chaux. On laisse cris-
l'on reprend les cristaux par
ule se dissout et la chrysaniline
avec un léger excès de rosaniline.
l par la distillation. (Nicholson.)

ON DE LA ROSANILINE PAR LA RÉACTION
E LA NITROBENZINE SUR L'ANILINE.

Coupier. — Dans des chaudières en fonte émaillée,
capacité de 90 litres, on introduit :

Aniline pour rouge (avec toluidine).	38	kilogrammes.
Nitrobenzine.	17 à 20	—
Acide chlorhydrique.	18 à 20	—
Fer (tournure de fonte).	2	—

Chaque chaudière est surmontée d'une voûte faisant fonction de chapiteau, et que l'on fixe sur le rebord de la chaudière au moyen de pinces et d'un lut formé avec du silicate de soude et de la craie. Le centre de la voûte livre passage à un agitateur. Une tubulure que l'on ferme avec un bouchon permet de prélever des prises. Un large tuyau abducteur livre passage aux vapeurs d'aniline, de nitrobenzine et d'eau qui se dégagent pendant l'opération.

Par une disposition ingénieuse, ce tuyau vient s'engager dans un tube de condensation en zinc qui est incliné à 45° environ et qui est ouvert des deux côtés. C'est dans ce tube, simplement refroidi par l'air ambiant, que viennent s'élever les vapeurs; le liquide condensé ruisselle en sens contraire et tombe dans des seaux qui sont placés au-dessous de l'extrémité inférieure du tube. Par cette même extrémité, placée à 20 centimètres environ au-dessous du point de jonction du tube abducteur et du tube réfrigérant, un courant d'air est sans cesse appelé dans le dernier, et cet appel prévient les fuites qui pourraient se produire dans la cornue.

L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe à 180° environ et l'on maintient cette température pendant cinq heures.

Le mélange demeure longtemps à l'état fluide; à la fin, il s'épaissit et l'on doit l'agiter. En même temps, la température s'élève de 184 à 195°. La cuite terminée, on défait la voûte de la cornue et l'on puise le contenu avec des cuillers pour le couler dans des plateaux en tôle avec rebords. C'est le rouge brut. Il présente, après refroidissement, les reflets mordorés et la cassure conchoïde bien connus.

La réaction qui se passe dans cette opération est fort intéressante. L'aniline n'est pas oxydée diretement par le groupe nitrogéné de la benzine. C'est par l'intermédiaire du fer que l'oxygène est transporté à l'aniline. A la fin de l'opération, le fer reste à l'état d'oxyde ferrique. Mais, pendant l'opération elle-même et à la haute température où elle s'opère, on peut supposer que c'est du chlorure ferrique qui existe dans la masse et qui est alternativement réduit et régénéré. Ainsi, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le fer, en présence du groupe nitrogéné dont il s'agit, il se forme du chlorure ferrique; celui-ci étant réduit, une nouvelle quantité de chlore provenant de la même source le convertit de nouveau en chlorure ferrique, et ainsi de suite.

Le rouge brut ainsi obtenu renferme environ 25 p. 100 d'aniline, qu'il faut extraire. Pour cela, on dissout le chlorhydrate brut dans l'eau, on sature exactement le chlorhydrate d'aniline par la chaux et l'on distille; l'aniline passe avec l'eau. Le chlorure de calcium formé précipite le chlorhydrate de rosaniline. On dissout celui-ci dans l'eau, on filtre et l'on fait cristalliser. Ces opérations s'exécutent dans des cuves superposées. On peut aussi faire dissoudre le chlorhydrate brut dans l'eau, précipiter le chlorhydrate de rosaniline par le sel marin et retirer l'aniline des eaux mères en distillant celles-ci avec la chaux.

(*Rapport de M. Wurtz,* sur les matières colorantes artificielles, à la commission française de l'Exposition de Vienne.)

***Recherches chimiques et physiologiques sur l'écorce de Mancône* (Erythrophlœum guineense, *et sur l'*Erythrophlæum coumenga); par MM. N. Gallois et E. Hardy.**

L'*Erythrophlæum guineense*, vulgairement désigné sous le non de *Mancône des Portugais, Bourane des Floups, Tali*, et enfin décrit, sous le nom de *Fillea suaveolens*, par MM. Guillemin, Perrotet et Richard; d'*Erythrophlæum judiciale*, par Procter junior; d'*Erythrophlæum guineense*, par G. Don, de Sussybaum, de Rothwasserbaum, de red-water-tree, a été trouvé autrefois par Don à Sierra Leone, puis à Albreda par MM. Leprieur et Perrotet. C'est un arbre élevé qui appartient à la famille des légumineuses, à la sous famille des césalpinées, et à la série des dimorphandrées. Son bois, très-dur et incorruptible, est précieux pour la charpente et pour les usages domestiques. On l'emploie à confectionner les coffres et tous les ustensiles de ménage, car les termites ne l'attaquent pas.

L'écorce est employée par les indigènes à empoisonner les flèches et à préparer des liqueurs d'épreuve destinées aux criminels. Elle se présente sous la forme de morceaux aplatis, irréguliers, d'un brun rougeâtre, à surface inégale. Elle est dure, fibreuse, inodore, et détermine de violents éternuments quand on la pulvérise.

Nous avons analysé un échantillon de cette écorce qui nous avait été confié par M. Aubry-Lecomte, conservateur de l'exposition permanente des colonies, et nous avons réussi à en extraire un alcaloïde. Voici le procédé que nous avons suivi :

On pulvérise l'écorce en ayant soin d'empêcher la poudre de pénétrer dans les voies respiratoires, on la met en macération pendant trois jours dans de l'alcool à 90°, froid et légèrement acidulé par l'acide chlorhydrique. On passe avec expression, on filtre, et l'on répète deux ou trois fois la même manipulation jusqu'au complet épuisement de la substance. On réunit les teintures alcooliques, on en distille la plus grande partie au bain-marie; on évapore le reste à une basse température, et l'on obtient un extrait rouge brun, riche en matière résineuse.

On traite à cinq ou six reprises cet extrait par de l'eau distillée tiède, afin de lui enlever toute la matière active; on laisse refroidir les liqueurs, on les filtre et on les évapore au bain-marie. Quand elles sont parvenues au degré de concentration convenable, on les laisse refroidir, on les décante dans une éprouvette; on les sature par de l'ammoniaque, et l'on verse dessus quatre ou cinq fois leur volume d'éther acétique, qu'on a eu soin de débarrasser de l'excès d'acide qu'il renferme habituellement dans le commerce. On agite plusieurs fois vigoureusement le contenu de l'éprouvette, puis on sépare l'éther acétique au moyen de l'entonnoir à robinet, et pour être sûr d'avoir convenablement épuisé la solution aqueuse, on l'agite une seconde fois avec quatre fois son volume d'éther acétique. Les solutions éthérées sont filtrées, évaporées au bain-marie à une basse température, et le résidu jaunâtre qu'elles fournissent est traité à plusieurs reprises par de l'eau distillée froide. On filtre cette solution aqueuse, et on la laisse s'évaporer dans le vide de la machine pneumatique. Si le résidu obtenu n'est pas suffisamment pur, on le redissout dans l'éther acétique, on filtre, on évapore, on reprend par l'eau distillée, et cette dernière solution est abandonnée à l'évaporation spontanée sous une cloche en présence de l'acide sulfurique.

Un second procédé consiste dans l'emploi de la méthode de Stas, en ayant soin de remplacer l'éther ordinaire par l'éther acétique après la saturation par le carbonate de soude.

On obtient ainsi une substance soluble dans l'eau qui présente les caractères suivants. Elle donne : avec l'iodure de potassium iodé (réactif de Bouchardat), un précipité jaune rougeâtre; avec l'iodure double de mercure et de potassium, un précipité blanc; avec l'iodure de bismuth et de cadmium, un précipité jaune; avec l'iodure de cadmium et de potassium, un précipité blanc floconneux; avec le bichromate de potasse, un précipité jaunâtre; avec le bichlorure de mercure, un précipité blanc; avec le chlorure d'or, un précipité blanchâtre; avec le chlorure de palladium, un précipité blanc; avec l'acide phosphomolybdique, un précipité grenu jaune verdâtre. Ces di-

verses réactions suffisent pour mettre hors de doute la présence d'un alcaloïde propre, l'*Erythrophléine.*

L'érythrophléine est incolore, cristalline, soluble dans l'eau, l'alcool, l'alcool amylique, l'éther acétique. Elle n'est pas, ou peu soluble dans l'éther sulfurique, le chloroforme, la benzine. Elle se combine avec les bases pour former des sels. Le chlorhydrate est incolore et cristallisé; il donne, avec les solutions de potasse, un précipité blanc cristallin. Si l'on approche de la même solution concentrée une baguette trempée dans l'ammoniaque, il se forme à distance, et immédiatement, un précipité blanc, opaque, qui offre, au microscope, un aspect cristallin, et qui se redissout dans l'éther acétique.

L'érythrophléine se trouble par une solution concentrée de chlorure de platine. Si l'on dissout dans l'eau froide le précipité ainsi formé, et qu'on laisse la solution s'évaporer sous une cloche en présence d'acide sulfurique, on obtient un résidu cristallin de chlorure double d'érythrophléine et de platine, qu'on peut purifier par plusieurs cristallisations successives.

Mise en contact avec le permanganate de potasse et l'acide sulfurique, l'érythrophléine développe une couleur violette, moins inteuse que celle que fournit la strychnine dans les mêmes conditions, et qui prend bientôt une teinte sale.

On pouvait se demander si l'érythrophléine n'était pas le produit de dédoublement d'un glucoside naturel, sous l'influence des acides, ou si elle préexistait réellement à l'état d'alcaloïde dans l'écorce de Mancône.

Dans la première hypothèse, on devait l'obtenir directement par décoction dans l eau distillée. Or quand on fait bouillir la poudre avec de l'eau, qu'on concentre et qu'on filtre, on obtient un liquide qui précipite faiblement en blanc par l'iodure de mercure et de potassium, et en blanc jaunâtre par l'iodure de potassium ioduré. Ces réactions caractérisent les alcaloïdes et non les glucosides; c'est donc bien un alcaloïde que l'eau distillée a enlevée à l'écorce.

Qu'on substitue l'éther acétique à l'eau, qu'on fasse bouillir, qu'on évapore à siccité, qu'on reprenne le résidu par l'eau, on obtient encore cette fois une solution qui, vis-à-vis des réactifs, se comporte comme la précédente. L'eau et l'éther acétique se

chargent donc d'une petite quantité d'alcaloïde enlevé directement à l'écorce, mais ces deux véhicules n'en dissolvent qu'une faible proportion, tandis que l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique en entraîne davantage. On ne peut donc regarder l'érythophléine comme un produit de transformation résultant de l'intervention d'un acide puisqu'on l'obtient, quoique en minime proportion, avec de l'eau simple ou de l'éther acétique.

L'érythrophléine jouit de propriétés toxiques très-énergiques et doit être considérée comme un poison du cœur. Injectée sous la patte d'une grenouille à la dose de 2 milligrammes, elle provoque l'arrêt du cœur dans l'espace de 5 à 6 minutes. Les ventricules s'arrêtent en systole; les oreillettes continuent à battre pendant un temps variable, quoique toujours très-restreint, et s'arrêtent habituellement en diastole. L'effet est plus rapide quand l'érythrophléine est appliquée directement sur le cœur. A l'arrêt du muscle cardiaque succède, au bout d'un temps variable, un engourdissement progressif qui va jusqu'à la résolution complète des muscles, et pendant la durée duquel la mort a lieu. Chez les animaux à sang chaud, le poison détermine des secousses convulsives, et de la dyspnée consécutive aux troubles de l'hématose. A l'autopsie on trouve généralement le cœur mou et rempli de sang, et dans ce dernier liquide, les réactifs démontrent la présence de l'érythrophléine.

Les muscles qui ont été imprégnés par la solution toxique sont les premiers paralysés, tandis que ceux qu'on a préservés du poison par la ligature de l'artère qui leur distribue le liquide sanguin, conservent beaucoup plus longtemps que les autres le pouvoir de se contracter sous l'influence du courant électrique. Le muscle cardiaque est paralysé avant les muscles lisses et les muscles striés. Il l'est surtout rapidement quand il est baigné directement par les solutions d'érythrophléine.

Le cœur de la grenouille empoisonnée ralentit ses mouvements avant de s'arrêter. Au contraire, les tracés pris sur les chiens indiquent, à la période ultime de l'intoxication, une accélération considérable du muscle cardiaque. Sur trois chiens mis en expérience, la tension artérielle s'est élevée, après l'introduction de l'érythrophléine dans le sang.

Le chlorure double d'érythrophléine et de platine s'est comporté comme l'érythrophléine, en déterminant l'arrêt du cœur chez les grenouilles.

L'atropine ne réveille pas les mouvements du cœur paralysé par le poison du Mancône. Le curare en retarde les effets. Selon toute probabilité, les feuilles et les graines de l'*Erythrophlæum guineense* renferment le même alcaloïde que l'écorce.

Si les sternutatoires étaient encore employés en médecine, l'écorce de Mancône pourrait prendre place parmi eux. Quant à l'érythrophléine, elle partage, avec la digitale, la propriété d'augmenter la tension artérielle. En en administrant des doses élevées pour juger de ses effets toxiques, on a profondément troublé les fonctions du cœur, et ce trouble s'est produit par des alternatives subites d'accélération et de ralentissement. Mais si on la donnait à des doses très-faibles et répétées plusieurs jours de suite, il est probable qu'on observerait des symptômes tout différents, et peut-être alors pourrait-on assigner une place définie à l'érythrophléine parmi les agents de la thérapeutique.

L'*Érythrophlæum coumenga* ou *koumango*, espèce voisine de l'*Érythrophlæum guineense*, est aussi un arbre au port élevé et qui atteint la grosseur du tamarinier. Il est originaire des Seychelles, et toutes ses parties sont vénéneuses.

Avec un fruit et une feuille que nous avons dus à l'obligeance de M. Baillon, nous avons préparé des extraits qui, injectés à des grenouilles, ont déterminé rapidement l'arrêt du cœur. Dans ces mêmes extraits, on constate facilement la présence d'un alcaloïde qui, par sa composition chimique, doit être très-voisin de l'érythrophléine, s'il n'est pas identique avec elle. Ce travail a été fait à l'École de médecine, dans les laboratoires de MM. J. Regnauld et Vulpian.

Essai des huiles commerciales; moyen pratique de constater leur pureté par l'aréomètre thermique à indications concordantes; par M. A. Pinchon, pharmacien à Elbeuf-sur-Seine, professeur à la Société industrielle d'Elbeuf.

J'étudie depuis quinze ans la question des huiles commer-

ciales au point de vue de leur essai chimique et des fraudes dont elles sont l'objet. Les divers moyens d'essai proposés jusqu'ici sont du domaine du laboratoire, et aucun d'eux ne peut être considéré comme pratique, c'est-à-dire à la portée de tous et capable de fournir des données suffisantes à l'acheteur. Le densimètre de Lefebvre, qui est le plus répandu, a rendu et rendra encore de grands services, à la condition cependant qu'aux indications qu'il donne par la lecture faite sur la tige, on joindra la connaissance de la température : d'où la nécessité d'un thermomètre isolé et de tables de correction. C'est là tout ce qu'on peut attendre de vraiment sérieux et, à moins d'avoir acquis une certaine habileté dans l'emploi de l'acide sulfurique que conseille la notice, on s'exposerait à de graves mécomptes si l'on voulait aller jusqu'à l'affirmation de la nature de ce mélange.

Il m'a semblé que la question n'est point épuisée et qu'en laissant de côté les agents chimiques, il est possible d'offrir aux industriels un moyen rapide et sûr de constater la pureté d'une huile et de faire les demandes sur des bases déterminées d'avance.

L'instrument que je propose est un aréomètre qui, comme tous les pèse-liquides, s'enfonce d'autant plus que la densité des liquides est plus faible, ou que la température est plus élevée ; le mode de graduation adopté me paraît nouveau, et s'il est bien construit, il pourra être considéré comme un instrument de précision.

L'aréomètre porte, au-dessus de la boule servant de lest, le réservoir d'un thermomètre à mercure qui reçoit directement les impressions de la chaleur du liquide dans lequel il est plongé ; la tige du thermomètre se recourbant vient s'appliquer contre la paroi du vaisseau cylindrique de verre et laisse lire facilement les degrés sur le fond blanc d'un papier portant une échelle : une tige fine surmonte le tout ; d'un côté de cette tige et en regard du

thermomètre, sont tracées des graduations, qui, liées à celles du thermomètre, font toute la valeur de l'instrument. Enfin, derrière j'ai fait figurer la densité du liquide aux diverses températures. C'est, de toutes les dispositions possibles que l'on peut donner à l'appareil, celle que la pratique m'a fait reconnaître comme la plus simple.

Tous les liquides dont la densité est un indice de pureté, tous ceux qu'on aura intérêt à se procurer dans des conditions spéciales et fixes, pourront être soumis au contrôle de l'instrument. Son rôle n'est pas borné à l'examen des huiles; mais chaque liquide demandera un aréomètre spécial construit exclusivement pour lui. Cette nécessité ressortira d'elle-même, si l'on en examine le fonctionnement.

Plongeons l'un d'eux, celui construit pour l'huile d'olive, dont la pureté a été, par tous les moyens, reconnue incontestable. Si, après un séjour de 15 minutes environ dans l'huile claire, exempte de bulles et de parties figées, on consulte le point d'arrêt du thermomètre et le chiffre *qui affleure la surface* du liquide, on retrouvera deux traits de valeur identique, exactement concordants comme notation : 15° et 15°, 10° et 10°, 30°,5 et 30°,5, etc., etc. L'aréomètre, en un mot, est disposé de façon qu'aux diverses variations de température entre 0° et 40°, indiqués par la colonne de mercure, l'augmentation ou la diminution dans la densité permettent à l'aréomètre d'enfoncer ou d'émerger d'une longueur calculée, de façon à être en parfaite concordance avec la dilatation ou le retrait du métal liquide. L'essai d'une huile d'olive (ou de tout autre liquide) se borne à laisser le densimètre libre dans l'huile, à l'enfoncer d'un demi-degré après son premier point d'arrêt et, s'il remonte, à le livrer à lui-même; il fonctionnera seul. Tout écart dans les deux données, soit 16° et 15°-18° et 20°-5° et 12°, etc., etc., sera un sûr garant que le produit examiné n'est pas pur; c'est ce qui ne manquera pas d'arriver si ce même aréomètre est plongé dans des huiles autres que celle d'olive ou dans des mélanges de corps gras. S'il n'y a pas concordance, la composition du liquide restera inconnue, mais l'acheteur n'est pas chargé de la définir, puisque l'analyse seule peut trancher

la question. Qu'importe du reste la nature d'un mélange, si la livraison n'est pas conforme à la demande?

Au point de vue commercial, il sera possible d'éviter toute discussion, si les bases d'un marché sont fondées sur la concordance exacte dans les indications du thermomètre et de la tige.

Un grand nombre d'essais faits avec l'aréomètre thermique pour l'huile d'olive m'ont toujours donné des indications concordantes, toutes les fois qu'il était plongé dans l'huile pure, soit dans mon laboratoire, soit chez les industriels, soit devant des commissions de sociétés savantes. Je laisserai de côté mes résultats particuliers et ne citerai que des essais faits au dehors, pris au hasard. Les séries marquées d'un? indiquent une huile livrée comme pure, reconnue mélangée après l'expérience, et par mélanges, j'entends ceux qui, faits exprès, ont subi l'examen de l'instrument.

Huile d'olive.

Tige.	Thermomètre.	Écart.	Tige.	Thermomètre.	Écart.
15°	15°	0°	22°	22°	0°
13°	13°	0°	28°	28°	0°
16°	16°	0°	14°	14°	0°
17°,5	16°	1°,5 ?			
19°	15°	4°, ?	Nota. Les températures de 23°, 22°, 28° ont été obtenues à dessein en chauffant le liquide.		
18°	13°,5	4°,5 ?			
16°	16°	0°			
23°,5	23°,5	0°			

Mélanges.

Huiles de :	Quantités.	Tige.	Thermomètre.	Écart.
Sésame.	25 parties. . .	17°,5	19°,5	2°
Olive.	75 » . . .			
Œillette.	25 » . . .	16°	19°,5	3°,5
Olive.	75 » . . .			
Arachide. . . .	25 » . . .	13°	16°,5	3°,5
Olive.	75 » . . .			
Colza épuré. . .	25 » . . .	20°	22°	2
Olive.	75 » . . .			

Huiles diverses absolument pures dans lesquelles on a plongé l'aréomètre construit pour l'huile d'olive.

	Tige.	Thermomètre.	Écart.
Pied de bœuf.	22°,5	17°	5°,5
Arachide.	10°,5	12°	1°,5
Colza *épuré*.	19°,5	15°,5	4°
Acide oléique de saponification (type commercial).	35°,5	16°	19°,5
Acide oléique, de distillation ou pris dans le commerce.	42°	15°	27°

Étude sur la température d'ébullition des spiritueux et sur le dosage de l'alcool au moyen de l'ébullioscope; par M. Salleron.

M. Salleron a entrepris une étude complète de l'ébullioscope Vidal, modifié par M. Malligand (1). Il a examiné d'abord si l'échelle de cet appareil était exactement tracée, et il résulte de ses expériences qu'il présente à 15° une erreur appréciable s'élevant à $\frac{1}{3}$ de degré.

Il lui a paru nécessaire de vérifier si le procédé emprunté au thermomètre alcoométrique de Conaty, pour corriger les influences des changements atmosphériques sur la température d'ébullition des liquides, était pratiquement exact. Ces expériences montrent que sous les différentes altitudes d'un grand nombre de localités situées en France, et où l'impôt des vins se trouve perçu, l'ébullioscope accuse des résultats inexacts dont l'erreur peut s'élever à 0°,6.

Le principe même de l'ébullioscope suppose que les matières solides dissoutes dans les spiritueux ne modifient pas la température d'ébullition des mélanges alcooliques, et que cette température dépend seulement des proportions d'alcool contenues dans la liqueur, quelle que soit la quantité de sels, de sucres,

(1) Voir le rapport de M. Thenard sur l'ébullioscope Vidal, *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XX, p. 107.

de matières colorantes, etc. On a fait un mélange d'eau et d'alcool qu'on a soumis à l'ébullioscope : il a marqué 14°,1 ; on a ajouté à ce liquide 30 grammes de sucre par litre : le volume du liquide s est trouvé élevé de 1,000^{cc} à 1,019^{cc},8, et la richessse alcoolique s'est abaissée proportionnellement à 13°,82. L'erreur de l'ébullioscope ou l'action du sucre a été de +0,38. D'autres expériences ont montré que, quelle que soit la quantité de sucre ajoutée au mélange alcoolique, l'indication de l'ébullioscope n'a pas varié, bien que l'addition du sucre ait eu pour résultat d'abaisser sa richesse alcoolique réelle de 1,13 p. 100. On peut donc conclure que la température d'ébullition est restée constante, parce que la proportion d'eau et d'alcool contenue dans le mélange n'a pas varié.

M. Salleron s'est assuré que le coupage ne détruit pas l'influence des sels et du sucre dissous dans le vin ; que la crème de tartre agit de la même manière que le sucre, et que les sels dissous dans le vin faussent l'indication de l'ébullioscope. Le coupage des vins a laissé subsister, dans cinq expériences, une errreur en plus de près d'un degré.

Les nombres fournis par les expériences que je viens de décrire, dit M. Salleron, se retrouvent tous dans le rapport de M. Thenard ; les erreurs constatées par le rapporteur de l'Académie sont le plus souvent plus importantes que celles que je viens de citer ; ces nombres peuvent donc être considérés comme exacts, mais il me semble. impossible d'en tirer les mêmes conséquences. De l'examen logique et impartial des résultats obtenus par le rapporteur de l'Académie et par moi-même, on ne saurait déduire d'autres conclusions que celles-ci :

1° La base de la graduation de l'ébullioscope est inconnue ; l'échelle divisée ne répond pas exactement aux températures d'ébullition des mélanges d'eau pure et d'alcool.

2° Le déplacement de l'échelle divisée ne suffit pas pour corriger exactement les influences de la pression atmosphérique.

3° Les sels et les substances solides dissoutes dans les spiritueux (sucres, tartrates, gommes, etc.) *abaissent* considérablement la température d'ébullition de ces liquides, et il semble

démontré que cette température est déterminée *par la proportion d'eau et d'alcool* contenue dans la liqueur, quel que soit le volume occupé par les sels, en tant que ces derniers ne modifient pas eux-mêmes la température d'ébullition de l'eau.

4° L'acide acétique *élève* la température d'ébullition, de sorte qu'on ne peut soumettre à l'ébullioscope des vins ayant subi un commencement de fermentation acide.

5° Le thermomètre qui constitue l'organe principal de l'ébullioscope est un instrument délicat qui subit des modifications moléculaires indépendantes de la volonté de l'opérateur et dont on ne peut pas tenir compte.

6° La plupart des causes perturbatrices que nous avons constatées agissent sur l'ébullioscope en lui faisant accuser des richesses alcooliques *supérieures* à celles des liquides expérimentés. On comprend que ce résultat soit avantageux au commerce, en tant qu'il opère à titre de *vendeur;* mais le jour où l'impôt serait perçu au moyen de ce même instrument, il est certain que le commerce réclamerait vigoureusement contre son emploi.

Enfin la distillation est encore aujourd'hui le procédé d'analyse le plus précis, et les plus grandes erreurs qu'on puisse lui attribuer, quand l'opération est bien conduite, ne dépassent jamais un cinquième de degré. P.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Extraction du gallium de ses minerais; par M. Lecoq de Boisbaudran.

Voici l'indication sommaire du procédé qui m'a donné les meilleurs résultats :

La blende est dissoute dans l'eau régale; on place des lames de zinc dans la liqueur qu'il faut soutirer lorsque le dégagement d'hydrogène est très-ralenti, *mais encore sensible ;* on sé-

pare ainsi la majeure partie de : Cu, Pb, Cd, Ir, Tl, Ag, Hg, Se, As, etc. On ajoute à la liqueur claire un grand excès de zinc et l'on fait bouillir pendant plusieurs heures; il se forme un abondant précipité gélatineux contenant surtout de l'alumine et des sous-sels de zinc, enfin le gallium. Ce précipité est repris par HCl et la solution traitée de nouveau par le zinc à l'ébullition. Tout le gallium contenu dans la blende est ainsi concentré dans un produit de faible volume.

Le dernier précipité gélatineux est dissous dans HCl; on ajoute de l'acétate d'ammoniaque et l'on fait passer H^2S. Cette opération est répétée, afin d'enlever complétement l'alumine. La solution chlorhydrique des sulfures blancs est précipitée par le carbonate de soude, en fractionnant; le gallium se concentre dans les premiers dépôts; le spectroscope indique l'instant où l'on doit s'arrêter.

Pour achever la séparation du zinc, on dissout l'oxyde de gallium dans l'acide sulfurique, puis on sursature par l'ammoniaque en excès.

Il reste beaucoup de gallium dans la solution ammoniacale; on l'en retire, 1° en faisant bouillir pour chasser AzH^3 libre; 2° en détruisant les sels ammoniacaux par l'eau régale; 3° en précipitant par Na^2O,CO^2 avec fractionnement.

L'oxyde de gallium pur, précipité par AzH^3, est dissous dans la potasse et électrolysé; le gallium se dépose sur la lame de platine négative. L'électrode positive, également en platine, doit être plus grande que la négative. Cinq ou six couples Bunsen suffisent pour électrolyser 20 à 30 centimètres cubes de solution concentrée. En plaçant l'électrode négative dans l'eau *froide* et en la soumettant à des flexions, on détache facilement le gallium.

Les matières riches dans lesquelles j'ai recherché le gallium sont :

1° Les blendes noires de Beusberg (échantillons envoyés par la Société de la Vieille-Montagne);

2° La blende jaune transparente des Asturies;

3° La blende brune de Pierrefitte (Pyrénées).

De l'osmium; par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. DEBRAY.

L'osmium, tel que nous venons de l'obtenir, est un métal d'un beau bleu, teinté de gris et prenant une couleur violette, lorsque la lumière se réfléchit plusieurs fois sur sa surface. Il cristallise en petites trémies très-fines, qui paraissent formées de cubes ou de rhomboèdres voisins du cube. Il est plus dur que le verre, qu'il raye avec facilité.

L'osmium possède la plus grande densité connue; elle est de 22,477.

Pour préparer l'osmium cristallisé, il faut employer de l'acide osmique plusieurs fois distillé et en faire passer la vapeur sur du charbon pur. Pour cela, on décompose de la vapeur de benzine, en la faisant passer au travers d'un tube de porcelaine rouge sur lequel se dépose du charbon cohérent sous la forme d'un cylindre creux. On introduit ainsi la vapeur d'acide osmique entraînée par de l'azote.

L'acide osmique se réduit en donnant de l'acide carbonique et de l'osmium qui tapisse bientôt l'intérieur du cylindre en charbon et soustrait celui-ci à l'action immédiate de l'acide osmique qui traverse en partie le cylindre de charbon mêlé à de l'acide carbonique. Une partie de cet acide, filtrant entre la couche d'osmium et les parois du tube de porcelaine, se transforme en oxyde de carbone qui, rencontrant plus loin de l'acide osmique, le réduit à l'état métallique. Il se produit ainsi des tubes d'osmium fort semblables aux cadmies d'oxyde de zinc et engendrés comme les tubes d'oxyde de zinc formés par la vapeur de ce métal brûlant au sortir d'un trou pratiqué dans le couvercle d'un creuset.

Dans ces opérations, on rencontre fréquemment une matière cristallisée en écailles d'un beau rouge de cuivre qui s'est formée manifestement au contact de l'osmium et de l'acide osmique en excès. C'est un sesquioxyde, Os^2O^3.

On obtient de l'osmium pulvérulent en faisant passer des vapeurs d'acide osmique dans un tube de porcelaine rougi, en même temps que le mélange d'oxyde de carbone et d'acide

carbonique résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique.

On peut transformer cet osmium amorphe en petits cristaux propres à la détermination de sa densité. Pour cela on le dissout dans trois ou quatre fois son poids d'étain pur, dans un creuset de charbon très-fortement chauffé. En reprenant le culot métallique par de l'acide chlorhydrique bouillant, on dissout tout l'étain.

L'osmium cristallisé qui reste est chauffé pendant plusieurs heures à une température élevée dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux. La matière contenue dans une nacelle en charbon de cornue purifiée par le chlore et placée dans un tube de porcelaine en sort à l'état d'une poudre cristalline bleu foncé d'une grande pureté.

L'osmium nous offre un nouvel exemple d'un corps simple qui, après avoir été obtenu à l'état de poussière ou de mousse sans éclat, se montre avec des formes régulières, des couleurs brillantes et ce qu'on appelle la *beauté* dans ces matières.

Sur les produits de réduction de l'anéthol; par M. Landolph. — L'auteur a chauffé 3 grammes d'anéthol (essence d'anis) avec 2 grammes de phosphore rouge et 25 grammes d'acide iodhydrique d'une densité de 1,72, pendant vingt-quatre heures, à 260°. L'essence employée était cristallisable et aussi pure que possible. Les carbures formés dans la réaction ont été lavés avec une solution très-étendue d'acide sulfureux, pour enlever l'iode libre. On a obtenu ainsi deux produits distillant, l'un de 60° à 250°, l'autre au-dessus de 300°.

Le carbure $C^{16}H^{16}$ passe de 140° à 160°. On l'a traité par l'acide nitrique fumant et à froid, pour enlever les carbures de la série benzénique; on réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique les composés nitrés et on lave à l'eau. A la distillation le tout passe alors vers 150°. Sa densité de vapeur est de 3,87.

Le carbure $C^{24}H^{22}$ distille de 210° à 212°; on lui fait subir le même traitement que le précédent. Ce carbure est parfaitement limpide; il n'est pas saturé, car il s'unit avec le brome directement. Sa densité de vapeur est de 5,73.

M. Landolph a constaté également, outre ces deux carbures, la présence de la benzine, $C^{12}H^6$, et de l'hexylène, $C^{12}H^{12}$. Le gaz qui se dégage est de l'hydrogène presque pur.

La formation des deux carbures précédents aurait lieu d'après l'équation

$$2C^{20}H^{12}O^2 + 9H^2 = C^{16}H^{16} + C^{24}H^{22} + 2H^2O^2.$$

L'un de ces carbures répond à l'aldéhyde anisique ; l'autre à l'aldéhyde campholique et à l'acide acétique réunis.

Influence de l'asparagine contenue dans les jus sucrés (betteraves et cannes) sur l'essai saccharimétrique ; destruction du pouvoir rotatoire de l'asparagine ; méthode de dosage; par MM. Champion et Pellet. — D'après les auteurs, le pouvoir rotatoire de l'asparagine en dissolution dans l'eau est de — 6° 14′ et de — 10° 41′ en solution dans l'eau contenant 10 p. 100 d'ammoniaque en volume.

Suivant MM. Pasteur et Boussingault, une solution d'asparagine dans l'eau contenant 10 p. 100 d'acide chlorhydrique en volume, a un pouvoir rotatoire de + 37° 27′.

L'acide acétique, en quantité suffisante, détruit le pouvoir rotatoire de l'asparagine. Si l'on ajoute de l'asparagine à un jus de betterave et qu'on traite ensuite la solution par l'acétate tribasique de plomb, le liquide filtré, quoique alcalin, possède un pouvoir rotatoire +, plus élevé que celui du même jus additionné d'acétate tribasique de plomb. Il en résulte que le jus de betterave contenant fréquemment de l'asparagine, le titre saccharimétrique est généralement trop élevé.

Méthode de dosage de l'asparagine.—Soit un jus de betterave correspondant à une déviation de 300 divisions du saccharimètre Laurent, la déviation après addition d'acide acétique ne sera plus que de 283 divisions. La déviation du jus normal, après addition de 2 grammes d'asparagine, est de 325. D'où l'on déduit :

1° La différence de déviation entre le jus normal et le jus additionné d'asparagine, 325 — 300, représente 25 divisions, correspondant à 2 grammes d'asparagine.

2° Différence entre le jus normal et le même jus après trai-

tement par l'acide acétique, $300 - 283 = 17$ divisions ; on a $\frac{25}{2} = \frac{17}{x}$, d'où $x = 1{,}36$ d'asparagine pour 100 centimètres cubes.

Il faut déduire, dans cet essai, l'augmentation de volume due à l'addition du sous-acétate de plomb et de l'acide acétique.

On a observé que la déviation du plan de polarisation est exactement proportionnelle à la quantité d'asparagine.

Sur l'ozone de l'air atmosphérique; par M. Marié-Davy. — Quelque opinion qu'on professe sur la nature de l'ozone, la valeur des indications des papiers ozonoscopiques n'en est pas moins très-réelle au point de vue de la météorologie et de la prévision du temps. De nombreuses observations montrent en effet que toutes les fois que le centre d'un mouvement tournant passe dans le nord du lieu d'observation, les papiers se colorent plus ou moins fortement, et qu'ils restent à peu près inaltérés lorsque le centre passe dans le sud. Quand une bourrasque vient du large, les indications des papiers ozonoscopiques sont précieuses.

L'auteur signale les inconvénients des papiers Houzeau et Schœnbein ; il a donc recherché un réactif assez sensible pour recueillir l'ozone et pour le doser. Il a associé pour cela l'iodure de potassium pur, dont l'action est prompte, et l'arsénite de potasse, également neutre et pur, qui a une action stable. L'absorption de l'ozone est alors assez rapide pour qu'en faisant passer de 200 à 250 litres d'air par heure dans deux barboteurs contenant chacun 20 centimètres cubes du liquide actif, le second barboteur n'accuse presque rien après dix ou douze heures de barbotage continu. La presque totalité de la substance active de l'air a été retenue par le premier. On conserve cependant le second comme témoin.

Voici comment opère M. Marié-Davy : l'air est mis en mouvement par une trompe ; les barboteurs sont formés de tubes de platine dont la partie renflée et percée de trous fins plonge au fond d'une sorte de flûte à champagne, profonde de 12 centimetres. Chacun d'eux reçoit 20 centimètres cubes d'une so-

lution $\frac{N}{2,000}$ d'arsénite de potasse neutre, et 2 centimètres cubes d'une solution de 3 grammes d'iodure de potassium dans 100 grammes d'eau. Soir et matin les appareils sont enlevés pour le dosage, puis remis en place après renouvellement des liqueurs. Le titre de la liqueur arsenicale est déterminé chaque jour. 1 centimètre cube de la liqueur correspond à $\frac{3}{1,000}$ de milligramme d'oxygène.

Après le passage de l'air, le tube de platine est enlevé de chaque barboteur et égoutté sans lavage. On verse alors dans chaque verre 10 gouttes de carbonate d'ammoniaque en dissolution, pour empêcher l'action de l'air sur l'acide iodhydrique qui se formera, et 2 centimètres cubes d'un empois d'amidon à 1 p. 100 ; puis on porte sous la burette d'iode $\frac{N}{1,000}$. On verse l'iode jusqu'à l'apparition de la teinte sensible ; on lave le verre ainsi que le tube de platine, avec la *liqueur arsenicale oxydée;* quelques gouttes d'iode font reparaître la teinte sensible. On détermine chaque fois la correction due à cette teinte en opérant sur un égal volume d'eau distillée contenant la même quantité d'iodure de potassium, de carbonate d'ammoniaque et d'empois : la différence entre le volume d'iode employé et celui qu'exige l'arsénite non altéré par le passage de l'air donne la proportion d'arsénite oxydé et, par suite, le poids d'oxygène absorbé. On a trouvé par cette méthode, à Montsouris, du 15 au 31 mars $0^{m},76$, moyenne des dosages de nuit, et $1^{mr},13$, moyenne des dosages de jour, par 100 mètres cubes d'air atmosphérique. Le volume d'air sur lequel on opère, chaque fois, varie de 2 à 4 mètres cubes. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Nouvelle méthode de dosage de l'urée; par M. Jaillard. — Le nombre des procédés qui ont été indiqués pour doser

l'urée, qui semble n'être autre chose que le produit final de la transformation des matières albuminoïdes introduites ou préexistantes dans l'organisme des animaux, est très-grand Celui que propose M. Jaillard est plus simple que ceux de Millon, de Bunsen, de Liebig, de Marc Boymond et de Bouchard, et plus exact que ceux de Knop, de Huefner, d'Yvon, de Regnard et d'Esbach. Il est d'une exécution beaucoup plus rapide que celui de Leconte, bien que pourtant il n'en soit qu'une modification. Il repose sur l'action que l'hypochlorite de chaux en solution concentrée exerce sur l'urée. En effet, on sait que sous l'influence de ce réactif, celle-ci est rapidement décomposée en acide carbonique, en eau et en azote, et que, dans ces circonstances, 1 décigramme dégage 36 centimètres cubes de ce dernier gaz ou théoriquement 37,15, dont il suffit alors de déterminer le volume pour apprécier la quantité de l'urée qui l'a fourni.

Quand il s'agit d'appliquer cette méthode à l'essai des urines, il faut préalablement soumettre celles-ci à une défécation convenable. Pour cela on en mesure 10 centimètres cubes qu'on traite par 4 grammes de sous-acétate de plomb liquide; on jette le tout sur un filtre; on lave celui-ci avec soin; puis dans les liqueurs claires et limpides, on verse 8 grammes d'une solution de sulfate de soude au quart ; on les filtre à nouveau pour les séparer du précipité que le sel de soude a fait naître dans leur sein, et, après avoir lavé ce précipité, on les réunit dans une éprouvette graduée et on les additionne d'une quantité d'eau suffisante pour élever leur volume à 50 centimètres cubes, de manière que la dixième partie de ce dernier, c'est-à-dire 5 centimètres cubes, représente 1 centimètre cube d'urine.

Cela fait, voici comment on opère le dosage de l'urée qui existe dans ce liquide : on verse 10 centimètres cubes dans un tube gradué en dixièmes de centimètre cube, fermé par l'une de ses extrémités, de 2 centimètres de diamètre et d'une teneur de 12 à 15 centilitres; puis on achève de le remplir avec du mercure jusqu'à ce que le liquide vienne affleurer son extrémité ouverte. On applique alors le pouce sur celle-ci; on renverse le tube sur une cuve à mercure, puis, au moyen

d'une pipette, on y introduit 10 centimètres cubes environ de la solution chlorurée. (*Mém. ph. milit.*)

Note sur l'emploi de la liqueur de Fehling; par MM. Champion et Pellet. — Dans une note insérée dans ce recueil (t. XXI, p. 212), MM. Champion et Pellet ont indiqué plusieurs cas de décomposition de la liqueur de Fehling préparée par le procédé de M. Violet. Des essais récents ont démontré à ces chimistes que le titre de cette liqueur qui, à l'état normal, ne change pas lorsqu'on emploie directement la solution de glucose, subit cependant une certaine modification qui paraît être proportionnelle au temps de conservation, lorsqu'on titre avec le protochlorure d'étain, après l'action du glucose (procédé de M. Weil).

C'est ainsi qu'une liqueur correspondant à $0^{gr},05$ de sucre pour 10 centimètres cubes ne titrait plus, après deux mois, que $0^{gr},046$; après quatre mois, que $0^{gr},043$; après sept mois, que $0^{gr},040$. Le même fait a été constaté par M. Barbet.

De là résulte la nécessité de déterminer fréquemment le titre de la liqueur de Fehling, lorsqu'on fait usage du procédé de M. Weil.

La liqueur carbonatée de M. Possoz est exempte de cette altération.

Dans la modification apportée par l'un de nous au procédé de M. Weil, pour l'appliquer au dosage du glucose en présence du sucre, concurremment avec la liquèur de Possoz, après avoir maintenu au bain-marie la liqueur bleue additionnée de la solution de glucose, on recueille sur un filtre l'oxydule de cuivre, on le lave et on le redissout dans l'acide chlorhydrique bouillant (acide, 1 v.; eau distil., 1 v.), à l'aide d'une pipette (1) et l'on traite par le chlorate de potasse pour transformer le cuivre en bichlorure. Ce procédé demande un certain temps d'ébullition pour chasser l'excès de chlore provenant de la décomposition du chlorate de potasse; on doit ensuite vérifier sa complète disparition, en condensant la va-

---

(1) Pendant ce traitement, une certaine quantité de cuivre passe à l'état de bichlorure par l'action de l'air.

peur en présence du sulfate d'indigo. On peut faciliter ce procédé en substituant le permanganate au chlorate de potasse. Après l'addition d'un excès d'acide (25 centimètres cubes) à la solution de protochlorure de cuivre, on porte à l'ébullition et l'on introduit dans le ballon 5 centimètres cubes environ d'une solution à 6 ou 7 p. 100 de permanganate. La liqueur acquiert une couleur brunâtre, puis verte, après quelques minutes d'ébullition ; on titre ensuite comme à l'ordinaire par le protochlorure d'étain. Le chlorure de manganèse est sans action sur le protochlorure et ne donne lieu à aucune coloration appréciable.

On peut employer de la même manière le permanganate pour oxyder le fer, dans le dosage de ce métal, à l'aide du chlorure d'étain. Réciproquement on peut aussi se servir du protochlorure d'étain pour désoxyder à chaud la solution ferrique; on évite ainsi les erreurs qui peuvent résulter de l'action de l'hydrogène qui reste dissous dans la liqueur, après réduction par le zinc.

Sur la résine élémi; par M. FLUCKIGER. — On sait que M. Baup a retiré de la résine élémi deux substances solubles dans l'eau auxquelles il a donné les noms de *bryoïdine* et de *bréidine*.

La résine élémi est surtout composée d'une huile essentielle, d'une matière cristalline, un peu soluble dans l'alcool froid, et d'une substance amorphe facilement soluble. M. Baup, en faisant dissoudre à chaud la résine dans l'alcool à 90° C., a obtenu par le refroidissement une résine cristalline incolore qui a été lavée avec de l'alcool à 85° froid et qu'il a nommée *amyrine*. Après avoir distillé le résidu alcoolique pour séparer l'essence et l'alcool, il reste un résidu qui se compose d'une résine brune, amorphe, molle et d'un liquide aqueux trouble. On décante ce liquide, on lave la résine avec de l'alcool à 50°, on étend d'eau le liquide impur pour séparer l'huile essentielle; il se sépare une matière huileuse, brune, très-aromatique, sur laquelle se montrent peu à peu des cristaux en forme de mousse et d'aiguilles blanches : c'est le *bryoïdine*. Le liquide étendu davantage se sépare en deux couches; l'infé-

rieure contient du chlorure de potassium et autres sels minéraux ; l'autre est la matière huileuse aromatique, et par l'ébullition avec l'eau, elle donne encore de la bryoïdine. Le résidu donne encore des cristaux mal formés que l'auteur nomme *bréidine*.

La bryoïdine a un goût faiblement amer et piquant; ses cristaux soyeux se subliment entre deux verres de montre et donnent une espèce de mousse. Elle fond à 135°, se dissout à 10° dans 350 parties d'eau ; la solution est neutre et est précipitée par l'acétate et le sous-acétate de plomb. Elle est très-soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et essentielles et l'acide acétique. L'acide sulfurique la colore en rouge.

La bréidine possède des caractères peu différents de ceux de la bryoïdine; aussi pourraient-elles bien être identiques. C'est pour cela que M. Flückiger a repris cette étude. Il a obtenu, par une série de traitements, l'amyrine et la bryoïdine. La bryoïdine fond à 135-136°; elle se sublime déjà à 100°. Elle est soluble dans l'alcool, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther, l'acide acétique, la glycérine. Elle est plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

L'analyse a conduit à la formule $C^{20}H^{38}O^{3}$. Ce serait donc un hydrate de l'huile essentielle d'élémi ($2C^{10}H^{16} + 3H^{2}O$). L'amyrine et la résine d'élémi amorphe seraient ausssi des hydrates ($2C^{10}H^{16} + H^{2}O$ et $2C^{10}H^{16} + 2H^{2}O$).

La résine élémi contient donc, comme les autres résines naturelles, une essence et des produits hydratés : essence d'élémi, $C^{10}H^{16}$; résine cristallisée ou amyrine, $2C^{10}H^{16} + H^{2}O$; résine amorphe, $2C^{10}H^{16} + 2H^{2}O$; bryoïdine, $2C^{10}H^{16} + 3H^{2}O$. (*Rép. pharm.*)

Ivoire artificiel. — Deux parties de caoutchouc pur sont dissoutes dans trente-six parties de chloroforme, et la solution est saturée par du gaz ammoniac pur. Le chloroforme est alors distillé à une température de 85° C. Le résidu est mêlé avec du phosphate de chaux ou du carbonate de zinc pulvérisé, pressé dans des moules et séché. Lorsqu'on se sert du phosphate de chaux, le produit possède, à un degré avancé, la nature de la composition de l'ivoire naturel ; il y a les proportions

nécessaires de chaux, de phosphate et de caoutchouc pour remplacer la matière organique, les autres parties du produit naturel étant de peu d'importance. T. G.

Acide nitrique alcoolisé. Sa coloration en vert ; par M. C. Méhu.

Il est d'usage dans les pharmacies de placer sur une même rangée les acides minéraux et les acides alcoolisés. Pour éviter que l'on confonde l'acide sulfurique pur avec l'acide sulfurique alcoolisé, la Pharmacopée française fait colorer ce dernier en rouge avec des pétales de coquelicot. L'acide sulfurique concentré diffère d'ailleurs de l'acide dilué par sa consistance huileuse. L'acide chlorhydrique est très-fumant; impur, il est jaune. Mais rien ne distingue à simple vue l'acide nitrique ordinaire de l'acide nitrique alcoolisé. Dans le but de rendre cette distinction facile, je propose l'addition à l'acide nitrique alcoolisé de 20 gouttes environ de la solution d'acide chromique du Codex par chaque litre. L'acide chromique se réduit presque aussitôt; la coloration vert clair (ou aigue-marine sur une moindre épaisseur) est d'une stabilité à toute épreuve et la faible trace de sel vert de chrome que contient alors l'acide nitrique alcoolisé ne peut nuire à ses usages thérapeutiques.

L'acide chromique cristallisé, dont je ne conseille pas l'emploi pour plusieurs raisons, conduit finalement au même but.

Note sur le procédé de M. Lamattina pour reconnaître les vins colorés artificiellement ; par M. Duffort, pharmacien.

M. Lamattina a indiqué un procédé fort simple pour reconnaître la falsification du vin coloré artificiellement. Nous avons fait plusieurs essais sur des vins colorés *depuis trois ans* avec les fleurs de roses trémières, les fruits de *sambucus nigra*, etc., et nous avons toujours obtenu des réactions fort nettes. Il est probable en effet que le peroxyde de manganèse ne décompose qu'en partie les matières colorantes végétales employées

ordinairement pour ce genre de sophistication. Mais il ne faut pas oublier que la fuchsine, nous avons eu l'occasion de le constater, est souvent employée pour colorer les vins. Or, dans ce cas, le procédé de M. Lamattina fait défaut, et le vin ainsi coloré passe, après le traitement par l'oxyde de manganèse, aussi limpide et aussi incolore qu'un vin naturel. De là la nécessité de s'assurer, avant tout essai, que le vin soupçonné ne contient pas de fuchsine. Pour constater sa présence, nous estimons que le traitement indiqué par M. Falières est le plus rapide, le plus simple et le plus sûr.

Nouvelles observations à propos de la note précédente;
par M. LAMATTINA.

Je ferai remarquer d'abord que le procédé que j'ai proposé pour reconnaître les falsifications du vin coloré artificiellement, et qui a été inséré dans ce recueil (t. XXIII, p. 393), avait déjà été publié en Italie, en 1858, avant la découverte de la fuchsine. C'était donc pour moi un devoir de vérifier les résultats indiqués dans la note précédente et de déterminer les conditions de la décoloration du vin falsifié par la fuchsine, au moyen du peroxyde de manganèse.

Je rappelle que mon procédé consiste à mêler 100 grammes de vin avec 15 grammes de peroxyde de manganèse grossièrement pulvérisé, à agiter le mélange pendant 12 ou 15 minutes et à filtrer à travers un double filtre. Si le vin est pur, il passe *incolore;* si, au contraire, il conserve sa couleur, c'est qu'il a été coloré artificiellement. Lorsqu'on emploie du *peroxyde de manganèse pur*, ce procédé s'applique à toutes les substances colorantes, *y compris la fuchsine*, qu'on introduit par fraude dans les vins. En effet, en traitant par le moyen indiqué 100 grammes d'eau alcoolisée colorée par la fuchsine, le liquide conserve la teinte caractéristique de cette substance.

Si le peroxyde de manganèse contient du fer et si l'on ajoute à la liqueur précédente de 30 à 40 centigrammes d'acide tartrique, la fuchsine forme une combinaison insoluble qui reste sur le filtre et le liquide filtré prend alors une couleur légère-

ment jaunâtre analogue à la teinte des sels de sesquioxyde de fer. Cependant si l'on verse de l'alcool sur le filtre qui contient le peroxyde de manganèse et la fuchsine, celle-ci se dissout et le liquide alcoolique passe coloré en bleu légèrement violet. En ajoutant au liquide filtré de l'acide acétique concentré et puis quelques gouttes d'ammoniaque, la couleur de la fuchsine reparaît, après avoir agité pendant quelques instants.

Si l'on traite du vin pur par le peroxyde de manganèse ferrugineux, ce liquide perd sa couleur rouge et, en le filtrant, il passe plus ou moins coloré en jaunâtre, suivant la quantité d'oxyde dissous par les acides et les sels contenus dans le vin. Si donc le vin est falsifié par la fuchsine, celle-ci étant rendue insoluble, reste sur le filtre et le liquide vineux prend une teinte jaunâtre comme s'il était pur; mais en traitant par l'alcool le peroxyde de manganèse, la fuchsine se dissout, tandis que la matière colorante naturelle du vin est insoluble.

Il résulte de ce qui précède que toutes les fois que le vin soumis à l'action du peroxyde de manganèse et filtré devient jaunâtre, c'est que l'oxyde employé contenait du fer. Il faut dans ce cas s'assurer si le vin soumis à l'analyse renferme de la fuchsine, par le moyen indiqué plus haut, c'est-à-dire par l'alcool, l'acide acétique et l'ammoniaque.

J'ai le devoir de remercier publiquement M. Faguet, pharmacien, qui a mis gracieusement son laboratoire à ma disposition, et M. Girard, son élève, qui m'a aidé dans les expériences résumées dans cette note.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 7 JUIN 1876.

Présidence de M. Coulier.

La séance est ouverte à deux heures. Le procès-verbal est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend : un supplément de la pharmacopée helvétique (édit. II) ; deux numéros *Archiv. der pharmacie ;* dix numéros du *Zeitschrift des algemeinen œster-*

reischen Apoteker-Vereines; un numéro du Journal de pharmacie d'Anvers; deux numéros de l'Union pharmaceutique; deux numéros du Bulletin commercial; un numéro du Moniteur thérapeutique; un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; deux numéros de la Gazette médicale de Bordeaux; un numéro du Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux; un numéro de l'Inventeur propagateur des inventions; quatre numéros du Journal de pharmrcie d'Alsace-Lorraine; un numéro de l'Art dentaire; un numéro de la Gazette des Pyrénées; deux numéros du journal la Pharmacie de Lyon; une note sur la conservation des médicaments par M. Gille; une note intitulée : Observation relative à la présence de l'alloxantine dans l'intestin d'une personne empoisonnée par l'acide oxalique, par M. Vande Vyvere.

M. Stan. Martin présente une note sur l'écorce d'un *Myristica moscata* de Chine, dont il offre un échantillon pour le musée de l'École de pharmacie. M. Planchon fait remarquer que certaines parties de cette écorce ressemblent au *Croton cascarilla.*

M. Méhu annonce le décès de M. Joham Carl Pfeffer, de Moscou, membre correspondant de la Société de pharmacie de Paris, âgé de quatre-vingt-quatre ans.

M. le président rappelle que la Société aura à nommer dans sa prochaine séance, son secrétaire général en remplacement de M. Buignet. A la demande de plusieurs membres de la Société qui n'ont pu assister aux obsèques de M. Buignet, M. Coulier lit d'une voix sympathique et émue le discours qu'il a prononcé, sur la tombe de notre cher et regretté confrère.

M. Poggiale présente, au nom de M. Pinchon, un nouveau densimètre des huiles, que l'auteur nomme *densimètre thermique.* M. Poggiale décrit cet instrument, il fait une expérience sous les yeux de la Societé et signale les services qu'il peut rendre. A ce sujet, M. Gobley rappelle que lorsqu'il a présenté à la Société son élaïomètre, il prenait la température avec un bon thermomètre; à cette époque l'huile blanche était à peu près la seule huile qui servait à falsifier l'huile d'olive, mais aujourd'hui il en est bien autrement; aussi il croit que l'appareil de M. Pinchon rendra d'utiles services.

M. le président annonce à la Société que la commission

nommée dans la dernière séance pour l'examen de la proposition faite par M. Bussy sur l'*union scientifique des pharmaciens de France* a terminé son travail. M. Gobley lit un rapport, et donne connaissance du règlement de *cette nouvelle société, proposé par la commission*. La Société décide que ce règlement sera autographié, et qu'un exemplaire sera distribué à chaque membre avant la discussion qui aura lieu dans une réunion spéciale. Le rapport de M. Gobley sera imprimé en même temps que le règlement définitif.

M. Latour entretient la Société de ses recherches sur l'acide chrysophanique, et expose que ce principe colorant, très-répandu dans les végétaux, peut être facilement isolé.

Pour l'obtenir il suffit de traiter la substance, où l'on soupçonne la présence de cet acide, par de l'alcool à 85°C., très-faiblement acidulé par un acide minéral, au cas où l'acide chrysophanique serait, comme l'a observé M. Bourgoin, combiné à une base alcaline ou alcalino-terreuse; la liqueur alcoolique est placée dans un tube à essai, on ajoute du chloroforme, on agite, et après une addition d'eau et agitation plusieurs fois répétée, on remarque que le chloroforme se sépare fortement coloré en jaune. La couche inférieure, séparée de la liqueur surnageante, est additionnée d'une petite quantité d'alcool et on l'essaye à l'aide des solutions alcalines : eau de chaux, de baryte, ammoniaque très-étendue. Ces réactifs accuseront très-nettement par une coloration rouge cerise la présence de l'acide chrysophanique.

M. Latour présente quelques observations sur les produits nitrés de l'acide chrysophanique; il se propose d'adresser au comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie* une note très-détaillée.

Une discussion, à laquelle prennent part MM. Marais, Limousin, Bourgoin et St. Martin, s'engage au sujet de la communication de M. Latour.

M. Planchon présente, au nom de M. Krinos, d'Athènes, une note sur diverses espèces de styrax solide. Cette note est renvoyée au comité de publication du *Journal de pharmacie et de chimie*.

M. Méhu lit un rapport sur la pharmacopée mexicaine et fait ressortir le mérite de cet important ouvrage.

M. le président nomme une commission composée de MM. Planchon, Marais, Méhu, Wurtz et F. Vigier, pour la vérification de la liste des membres résidants et correspondants qui forment la Société de pharmacie de Paris.

M. Vigier aîné lit un rapport sur la candidature de M. Henri Mayet au titre de membre résidant. Dans sa prochaine séance, la Société votera sur les conclusions de ce rapport. La Société aura également à examiner les candidatures de MM. Tabosky, de Sombrero, république de Venezuela, État du Guarico, et Vande Vyvere, de Bruxelles.

M. Planchon présente à la Société, au nom de M. Gérard, un échantillon de fleurs pectorales, dans lesquelles les fleurs de coquelicots sont entièrement remplacées par des pétales de pivoine et les fleurs de bouillon-blanc par du genêt.

La séance est levée à quatre heures et demie.

SÉANCE ANNUELLE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE.

Compte rendu des travaux de la Société de pharmacie de Paris pendant l'année 1875;
par M. Frédéric Wurtz, secrétaire annuel.

Messieurs,

Selon l'usage que vous avez établi, je viens vous rendre compte des travaux de la Société de pharmacie pendant l'année 1875, et tout en vous remerciant de l'honneur que vous avez fait à votre secrétaire annuel, je dois exprimer le regret que notre collègue M. Buignet n'ait pu se charger de ce travail; sans la maladie dont il relève et qui l'a tenu éloigné de nous momentanément, il vous aurait, cette année encore, présenté ce compte rendu avec la science et le talent que vous lui connaissez.

Dans le court exposé que je me propose de faire, vous verrez

que, comme les années précédentes, la Société de pharmacie a su se maintenir à la hauteur de la mission qu'elle s'est imposée.

Notre confrère M. Bourgoin nous a exposé les résultats qu'il a obtenus en étudiant l'action du chlore sur le perbromure d'acétylène dans deux conditions spéciales, au soleil et à la lumière diffuse. Dans les deux cas l'intensité de la réaction varie, mais le résultat final est le même ; l'hydrogène et la moitié du brome sont remplacés par du chlore et l'on obtient, non du perchlorure d'acétylène, comme la théorie pouvait le faire croire, mais un corps cristallisé en prismes droits, rectangulaires, nettement définis, d'une saveur à peu près nulle et à odeur forte, aromatique légèrement camphrée. D'après la composition de ce corps et l'ensemble de ses propriétés, il se rapproche du bromure d'éthylène perchloré ou bromure de chloréthose obtenu par M. Malaguti. La préparation du bromure de chloréthose a conduit M. Bourgoin à étudier comparativement les divers procédés qui ont été indiqués pour obtenir l'éthylène perchloré, et il emploie comme pratique, d'un rendement presque théorique, le procédé qui consiste à dissoudre à chaud du sesquichlorure de carbone dans le double de son poids d'aniline, de chauffer le mélange dans une cornue à la température de 170° et de recueillir le produit qui distille. Ce dernier est rectifié par une nouvelle distillation avec de l'aniline à une température comprise entre 130 et 145°, lavé à l'acide sulfurique et desséché sur du chlorure de calcium ; on obtient ainsi l'éthylène perchloré presque pur.

La formule de préparation du monosulfure de sodium donnée par le Codex ayant été critiquée par quelques chimistes qui pensaient qu'elle devait conduire à la production d'un sulfhydrate de sulfure, M. Baudrimont a entrepris une série d'expériences pour déterminer les conditions de formation du monosulfure préparé d'après le Codex, c'est-à-dire en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de la soude caustique à 36° jusqu'à refus d'absorption, et il a constaté que l'on n'obtenait des cristaux qu'autant qu'il se formait du monosulfure de sodium NaS, 9HO ; que la formation complète d'un sulfhydrate de sulfure NaSHS ne permettait jamais la production d'une cristallisation quelconque, le sulfhydrate étant très-soluble ; que les cris-

taux de monosulfure se formaient dès le début de l'opération dans une lessive à 36° B. et surtout à 40, lorsque la température du milieu ambiant n'est pas trop élevée; que la formation des cristaux de monosulfure était due au peu de solubilité de ce sel dans la soude caustique. Après avoir ainsi prouvé toute l'exactitude de la formule du Codex, M. Baudrimont a signalé à votre attention quelques réactions capables de permettre de distinguer le sulfhydrate de sulfure du monosulfure. Ainsi, en dehors de celle qui consiste à traiter la solution de ces sels par du chlorure de manganèse qui précipite en rose par le monosulfure et sans dégagement d'hydrogène sulfuré, notre confrère a indiqué les réactions suivantes. Le sulfhydrate de sulfure dissout le soufre avec dégagement d'hydrogène sulfuré, dégagement qui n'a pas lieu avec le sulfure simple; les monosulfures produisent une coloration rouge en présence d'un excès d'une solution d'hydrate de chloral, tandis que les sulfhydrates donnent un liquide d'un blanc laiteux avec dépôt de soufre.

Pendant longtemps on a admis que le principe sucré de la racine de réglisse était la glycirrhizine, produit que l'on obtient en précipitant une infusion de réglisse par un acide. M. Roussin, en préparant de la glycirrhizine pure d'après le procédé de Gorup Bezanez, a constaté que ce produit n'avait aucune saveur sucrée, et que cette saveur ne se développait qu'en présence des alcalis.

Partant de ces données, notre confrère a préparé du glycirrhizate d'ammoniaque, forme sous laquelle la glycirrhizine existe dans la racine de réglisse. M. Roussin avait été porté à dire que c'est sous cette dernière forme que la glycirrhizine existe dans la racine de réglisse, eu égard au dégagement abondant d'ammoniaque qui se produit quand on traite la racine de réglisse en poudre par une solution de potasse caustique Ce corps est très-soluble dans l'eau, inaltérable à l'air, a une saveur sucrée très-prononcée et, fait curieux à noter, précipite les solutions non acides de tous les alcaloïdes végétaux.

Nous avons reçu de M. Schlagdenhauffen une note sur le dosage d'un mélange d'acide arsénieux et d'oxyde d'antimoine : ce procédé consiste à dissoudre un poids déterminé de ce mélange dans de l'eau additionnée de sel de Seignette et d'un carbonate al-

calin, et à déterminer ensuite le rapport qui existe entre l'arsenic et l'antimoine, au moyen d'une solution titrée d'hypochlorite de soude.

M. Petit a communiqué à la Société le résultat de ses expériences sur la salive; de l'ensemble de ses expériences il a pu déduire qu'un gramme de ptyaline peut dissoudre 10,000 à 20,000 grammes d'amidon, en produisant une quantité de sucre qui varie entre 3,500 et 7,000 grammes.

Notre confrère, en nous rappelant ses expériences déjà anciennes sur le melon, nous a annoncé que des essais récents, faits sur le même sujet, ont confirmé l'opinion qu'il avait déjà émise, à savoir que dans un melon cueilli avant sa maturité et ne communiquant plus avec les feuilles, il y a transformation des sucres intervertis en sucre de canne. A deux jours d'intervalle on voit la déviation polarimétrique passer de gauche à droite.

M. Petit a également étudié l'action de la diastase sur l'amidon. En présence d'un excès de diastase et après quelques heures de contact à la température de 40°, l'amidon est transformé en trois corps distincts. La quantité de dextrine précipitable par l'alcool serait peu considérable, environ 5 p. 100; le reste serait composé à peu près de 3/5 de maltose fermentescible, et réduisant la liqueur de Fehling de 2/5 d'une nouvelle matière sucrée fermentescible, mais sans action sur la lumière polarisée. Dans d'autres expériences, M. Petit avait étudié l'action de différents composés sur la fermentation diastasique, et il a observé que, à la dose de 1/1000, la plupart des acides s'opposent à l'action de la diastase.

M. Méhu nous a montré un échantillon de sulfure de mercure nettement cristallisé, obtenu par voie humide en laissant exposé à l'air du sulfure de mercure dissous dans du monosulfure de sodium, à l'aide d'un alcali caustique.

L'étude des principes contenus dans les végétaux nous a valu un travail intéressant de MM. Latour et Cazeneuve sur la composition chimique du bois d'acajou et de l'extrait aqueux qui en dérive. Nos confrères y ont constaté la présence d'un principe cristallisé en très-fines aiguilles : la catéchine, qui peut être obtenue soit par l'action directe de l'éther anhydre privé

d'alcool, sur la sciure du bois d'acajou, soit par l'action du même dissolvant sur l'extrait aqueux du bois mélangé à du sable.

M. Duquesnel, qui a attaché son nom à la découverte de l'aconitine cristallisée, nous a montré un échantillon de bromhydrate d'ésérine cristallisé et non hygrométrique.

Parmi les travaux qui se rapportent plus spécialement à la physique, je dois signaler une communication importante de notre président, M. Coulier, sur une nouvelle propriété de l'air.

D'après les expériences de M. Coulier à l'état normal, l'air tient en suspension des corpuscules d'une excessive ténuité et qu'on y rencontre toujours, bien que leur abondance paraisse varier dans certaines limites. Cette poussière est probablement formée par du carbone assez divisé pour échapper à l'examen microscopique. On ne peut constater sa présence qu'à l'aide d'un artifice qui consiste à mettre l'air en question dans des circonstances hygrométriques telles que la vapeur d'eau tende à se précipiter. Dans ce cas, chaque grain de poussière devient un noyau qui provoque la condensation de la vapeur et fait naître un brouillard, qui ne se produit en aucune façon lorsque l'air a été purgé par un procédé convenable des corps qu'il tient en suspension.

A côté de ces recherches, viennent se ranger celles qui se rapportent plus directement à l'hygiène; à ce sujet, vous avez tous à la mémoire les intéressants rapports de nos collègues, MM. Boudet et Poggiale, l'un sur l'altération des eaux de la Seine par les égouts collecteurs et sur leur assainissement, l'autre sur les causes de l'insalubrité de la Bièvre.

Au nombre des travaux qui se rattachent à la pharmacie, je rappellerai une note de M. Mayet sur le sirop de belladone et sa préparation. Notre confrère remarquant que le sirop préparé d'après le Codex a toujours une apparence légèrement trouble, ce qui tient à ce que la teinture qui entre dans sa composition est préparée par déplacement et non par macération comme celle qui a servi de base aux expériences de la commission du Codex, propose pour remédier à cet inconvénient, de mélanger la teinture avec un poids d'eau égal au sien,

et de filtrer le mélange après deux jours de contact, avant de l'ajouter au sirop.

Notre confrère M. Magnes-Lahens nous a fait part de ses recherches sur le goudron en boissons et en inhalations. En mélangeant le goudron avec de la sciure de sapin, notre collègue a trouvé le moyen d'activer la solution du premier de ces corps dans l'eau et de faciliter l'inhalation de ses vapeurs.

Parmi les autres travaux que nous a encore fournis la pharmacie, je ne dois pas oublier le sucre-tisane présenté par MM. Delpech, Lebaigue et Limousin, et destiné à obtenir extemporanément des tisanes; l'emploi de la glycérine pure dans la préparation des pâtes, proposé par M. F. Vigier, pour leur donner une consistance convenable et surtout les empêcher de sécher.

M. Limousin nous a également montré un petit instrument destiné à doser les poudres que l'on doit mettre en paquets, et qui se compose d'un tube fermé à sa partie supérieure et soutenu par un manche qui permet de le faire manœuvrer. Au moyen d'une vis mise en mouvement par une rondelle fixée à la partie supérieure de l'instrument, on peut abaisser ou élever la plaque qui forme le fond et faire ainsi varier la capacité intérieure et lui donner la contenance qui correspond au poids de poudre exigé.

M. Stanislas Martin nous a présenté à chacune de nos séances des échantillons de produits naturels venus de contrées diverses, et chacun de ces échantillons était accompagné d'une note sur ses propriétés les plus variées : ainsi, pour n'en citer que quelques-uns, les fruits du Bethwood (*Maclura aurantiaca*); la racine du cocotier, du papier fait avec de la canne à sucre; la pistache de terre d'Amérique, du cacao du Nicaragua; la racine de Petivenia tetandria employée comme sudorifique et stimulante; l'écorce de bancoulie dont l'arbre, fournit la noix de bankoul; le maïs géant, le tayuya contre la syphilis et la scrofule.

M. de Vry, notre savant correspondant dont le nom est bien connu de tous ceux qui s'occupent de l'histoire des quinquinas, nous a montré un produit préconisé comme fébrifuge en Angleterre et en Hollande, et qui est constitué par le mélange de

tous les alcaloïdes retirés des quinquinas rouges. Il nous a également montré un échantillon d'une résine cristallisable retiré du *Podocarpus cupressina*, et qui ne se trouve que dans les arbres âgés, jamais dans les arbres jeunes. Il pense, d'après M. Wigand, que l'origine de cette résine, qui cristallise dans l'alcool, et qu'il a proposé d'appeler acide podocarpique, vient à l'appui de la théorie qui admet la transformation de la cellulose en résine.

M. de Vry nous a également appris que les quinquinas rouges des Indes sont préférables à ceux d'Amérique, ces derniers étant trop vieux, et il est prouvé que les quinquinas rouges, arrivés à l'âge de quatorze ans, commencent à être moins riches en alcaloïdes que les quinquinas plus jeunes, que les quinquinas d'abord bruns ne deviennent rouges qu'avec le temps par suite de l'avidité de l'acide quinotannique pour l'oxygène qui donne lieu à la production du rouge cinchonique.

A l'occasion du *Jaborandi*, plante récemment introduite dans la thérapeutique comme sialagogue et sudorifique, notre savant collègue M. Planchon nous a entretenus des caractères et de l'origine de cette plante. Le *Jaborandi* est une plante de la famille des Rutacées (*Pilocarpus pinnatus*). Après avoir successivement décrit les racines, tiges, feuilles, fleurs et fruit, le travail de M. Planchon nous montre, dans les racines, de grosses cellules résinifères, abondantes dans toutes les couches, sauf dans les plaques minces péridermiques qui s'exfolient à la surface de l'organe; dans l'écorce, au-dessous du suber, un cercle de glandes bien caractérisées; dans les couches du liber, des cellules pierreuses contenant chacune une larme de matière résineuse, rappelant celles de la racine; dans les feuilles, de nombreuses glandes à huile essentielle, constituées comme celles des parties extérieures de l'écorce de la tige; dans les fleurs, de nombreuses glandes très-développées à huile essentielle.

Rappelons à ce sujet que M. Hardy a découvert dans le *Jaborandi* un alcaloïde auquel il a donné le nom de *pilocarpine*.

M. Limousin nous a montré un échantillon d'une substance qui, d'après l'examen qu'il en a fait, semble être la poudre de Goa, dont l'origine n'est pas encore bien connue et qui est employée pour combattre certaines affections cutanées. Cette sub-

stance, qui est très-riche en acide chrysophanique, paraît provenir de la modification du tissu fibreux de l'écorce d'un arbre sous l'influence de l'humidité ou d'un séjour prolongé dans l'eau.

En terminant je mentionnerai divers ouvrages, brochures ou communications que la Société a reçus et accueillis avec intérêt de ses correspondants, dont le nombre va toujours en croissant : ainsi un mémoire de M. Pollaci de Pavie, sur l'origine des sulfures et des hyposulfites contenus dans les eaux sulfureuses; du même auteur, un travail sur un liquide hémostatique plus efficace que la liqueur de Pagliari et propre à la conservation des préparations anatomiques, et une note sur les causes pour lesquelles le soufre tue l'oïdium de la vigne et dans laquelle M. Pollaci montre que lorsqu'on soufre des vignes, l'acide sulfhydrique qui se forme tue l'oïdium ; de M. Cauvet, pharmacien-major, une note sur le sylphium ; de M. Vidau, deux mémoires, un sur des réactions nouvelles des matières sucrées, l'autre sur l'action du monosulfure de sodium sur le nitrate d'argent et sur la préparation du cuprocyanure de potassium et du palladocyanure de potassium.

M. Ch. Patrouillard, de Gisors, nous a envoyé ses travaux sur une falsification de la racine de Polygala par la racine d'Asclépiade ; sur la recherche des composés arsenicaux dans les sels alcalins et alcalino-terreux employés en pharmacie ; sur le sirop d'écorces d'oranges amères. Dans cette dernière note, notre correspondant donne le moyen de différencier le sirop préparé d'après le Codex et celui préparé avec l'extrait fluide, ces deux sirops étant loin de présenter la même composition.

Signalons également les travaux de M. Husson fils, de Toul, relatifs à l'action de l'iode sur les rhubarbes, pour reconnaître la qualité et la provenance de ces racines ; de M. Balland, pharmacien-major, sur la formation contemporaine sur des médailles romaines de la Malachite et de la Zigueline ; de M. Dominé, de Laon, sur l'examen comparatif des chocolats ; de M. Carles, de Bordeaux, des notes sur la coloration artificielle des eaux-de-vie ; sur un cas d'empoisonnement par l'eau de Javelle et son traitement par les sulfites et les hyposulfites ; sur le siége des alcaloïdes dans les quinquinas. M. Carles, par une

série d'expériences, a montré que la quinine et la cinchonine prédominent dans les parties externes de l'écorce.

Parmi les autres communications que nous avons reçues, nous devons citer aussi les travaux de M. Duhomme sur la saccharimétrie clinique; de M. Bretet, de Cusset, sur un nouveau procédé de reconnaître les vins plâtrés; de M. Sermant, de Marseille, sur les analyses d'incrustations des chaudières à vapeur; de M. Marchand, de Fécamp, sur la force chimique contenue dans la lumière solaire; de M. Lebeuf, de Bayonne, une notice sur l'émulsion de coaltar saponisé, etc.

Nous avons aussi à nous féliciter des résultats qu'a produits cette année le concours pour le prix des thèses. Sans anticiper sur le rapport que M. Vigier doit vous présenter dans un instant à ce sujet, je puis cependant dire que les thèses soutenues ont été remarquables et nous font bien augurer de l'avenir de nos jeunes élèves. En dehors de ses préoccupations scientifiques habituelles, la Société s'est rattachée à des questions d'intérêt professionnel : c'est ainsi que, sur la demande de sociétés de province, elle a nommé une commission chargée de l'étude des médicaments récemment introduits dans la thérapeutique.

En outre, le nombre des membres correspondants de la Société va toujours en augmentant, et elle peut ainsi espérer contribuer avec plus de succès au perfectionnement de l'art pharmaceutique et des sciences qui s'y rapportent.

Tel est, Messieurs, le résumé fort incomplet des travaux de la Société de pharmacie : vous voyez qu'il n'est aucune des sciences ayant trait à notre profession qui n'ait été de sa part l'objet d'études nouvelles et approfondies.

Parmi les livres qui ont été présentés à la Société, je n'oublierai pas la nouvelle édition du *Dictionnaire des falsifications* de M. Chevalier, qui, fatigué par l'âge et le travail, s'est associé, pour rendre cet ouvrage complet, notre savant collègue M. Baudrimont, et nous nous hâtons de dire que jamais choix ne fut mieux justifié. La nouvelle édition de cet ouvrage qui se prépare est la meilleure preuve de son utilité et de l'accueil qu'il a reçu dans le monde savant.

Nous en dirons autant du *Traité pratique de la détermination*

des drogues simples, *d'origine végétale*, du savant successeur de Guibourt, M. Planchon.

Chacun a pu apprécier cette œuvre, dont l'analyse ne pourrait donner qu'une idée incomplète; et le meilleur éloge que nous puissions en faire, c'est de dire qu'il est entre les mains de tous ceux qui tiennent à être au courant des progrès accomplis dans la science.

Dans l'année qui vient de s'écouler, la Société a perdu un de ses membres correspondants les plus distingués, Hanbury, et deux de ses membres résidants, Roucher, pharmacien principal, et Tassart, mort à quatre-vingt-trois ans.

Je n'ai pas à vous entretenir aujourd'hui des nombreux travaux de Roucher et de son dévouement aux intérêts professionnels et scientifiques; mais la Société perd en lui, ainsi qu'en Tassart, deux de ses membres les plus actifs et les plus zélés, et je dois, à ce titre, exprimer nos vifs et sincères regrets.

REVUE MÉDICALE.

De l'action physiologique et thérapeutique de l'aconitine, par M. John Harley (1).

Les expériences de Harley ont été faites au moyen d'injections hypodermiques, à différentes doses, sur des espèces animales variables. Elles ont porté principalement sur le cheval, le chien et le chat. Sans entrer dans le détail de chacune de ces expériences, nous allons succinctement rappeler les effets généraux de ces injections.

Chez le cheval, une dose de 1/100 de grain d'aconitine produit, au bout d'une heure, la paralysie de la narine et l'insensibilité de la lèvre supérieure, sans amener de gêne respiratoire. L'injection de 1/50 de grain entraîne les mêmes accidents,

(1) *Saint Thomas Hospital reports*, new series, t. V, p. 147. *Revue des sciences médicales*, t. VI, p. 592.

plus une grande faiblesse, et l'accélération du pouls due à une certaine difficulté de respirer.

Avec 1/24 de grain, les accidents deviennent formidables. On n'observe plus d'anesthésie. Au bout d'une heure, la paralysie de la narine est déjà survenue; puis se manifestent des spasmes intermittents des muscles du tronc et de la nuque, surtout dans la sphère des mnscles inspirateurs : le diaphragme est moins atteint, mais partiellement paralysé. Les battements du cœur deviennent très-fréquents, mais restent réguliers : il s'y joint une faiblesse extrême, et l'animal s'affaisse sur son train de derrière sans pouvoir se relever. Des accès de suffocation du même genre se répètent à intervalles variables.

L'injection d'un 1/2 grain d'aconitine précipite ces accidents. Au bout d'une heure, les spasmes de la glotte et des muscles respiratoires sont déjà très-accusés, et l'animal tombe, en proie à des convulsions intermittentes. La paralysie des muscles inspirateurs fait des progrès, le pouls, d'abord régulier, s'accélère, puis il devient inégal, petit, insensible. La mort survient par asphyxie ou dans un dernier accès convulsif.

Chez le chien, 1/200 de grain d'aconitine suffit à entraîner la mort. Au bout d'un quart d'heure, l'animal est agité, des accès de suffocation surviennent, sous forme de spasmes intermittents des muscles inspirateurs qui se répètent d'une façon subintrante; la mort arrive en 35 minutes. L'autopsie montre une dilatation du ventricule droit, une contraction du ventricule gauche, ainsi qu'un resserrement tonique de l'estomac, de l'œsophage, des intestins et de la vessie.

Chez le chat, la mort arrive sous l'influence d'une injection de 1/500 de grain : avec 1/1000 les accidents sont déjà excessivement graves. Il suffit de 15 minutes pour voir se produire les spasmes du larynx, le renversement de la tête en arrière, les accès de suffocation. Au bout de deux heures, les muscles inspirateurs sont paralysés presque complétement, l'animal ne peut se tenir debout; le cœur bat irrégulièrement et rapidement. Même alors que les accidents sont dans la période de décroissance, il survient encore de temps à autre des accès convulsifs. Au bout de six heures et demie, tous les accidents

disparaissent. Dans ces dernières expériences, on n'a point noté d'anesthésie.

Chez l'homme, Harley a employé l'aconitine tantôt par la voie stomacale, tantôt au moyen d'injections hypodermiques.

a) *Par l'estomac.* — 1/200 de grain ingéré par l'estomac, donne lieu à un léger fourmillement de la bouche et des lèvres, qui arrive au bout d'une heure et dure deux ou trois heures.

1/175 de grain produit une sensation d'engourdissement des membres avec un peu de somnolence. Avec 1/150 de grain, sensation de détente, somnolence, un peu de gêne pour uriner, ralentissement du pouls et de la respiration. Avec 1/50, sensation de prostration et d'alanguissement général, impossibilité de marcher sans aide, tendance à la nausée, difficulté de la déglutition et douleur à la nuque : fourmillement des lèvres et sensation de brûlure à l'arrière-gorge. Tous ces phénomènes atteignent leur maximum au bout de six heures.

b) *Injections hypodermiques.* — A la dose de 1/1000 de grain, il y a peu d'effets appréciables. A la dose de 1/200, les symptômes observés correspondent à ceux de l'ingestion de 1/50 de grain par la bouche. Au delà de cette dose, l'auteur n'a pas cru devoir continuer ses expériences.

Les conclusions de Harley, au sujet de l'action physiologique de l'aconitine, sont les suivantes :

1° L'aconitine impressionne une portion de l'axe cérébro-spinal de la même manière que la strychnine agit sur la totalité. Elle détermine une excitation des centres nerveux qui se traduit par des spasmes intermittents.

2° Le foyer d'action de l'aconitine est la moelle allongée au niveau des racines du pneumogastrique, de l'hypoglosse et du spinal. De là son influence irradie avec une rapidité décroissante : en avant jusqu'à l'origine de la troisième paire ; en arrière jusqu'à celle du phrénique. Les centres situés au niveau du foyer d'action sont plus ou moins dans un état d'excitation constante, tandis que ceux qui correspondent aux limites de la surface d'irradiation sont parfois excités, parfois paralysés. Ainsi, par exemple, les pupilles peuvent être tantôt contractées, tantôt légèrement dilatées : de même le diaphragme est affecté

ordinairement de paralysie, et parfois il est le siége de contractions spasmodiques.

3° Au delà des limites, l'aconit exerce une action paralysante sur l'axe cérébro-spinal.

4° L'action de l'alcaloïde sur la sensibilité paraît exactement comparable à celle qu'il exerce sur la motricité. Aussi son action anesthésiante a toujours été bornée à la tête et au cou : le reste du corps est peu modifié, les extrémités inférieures ne le sont presque jamais.

5° Sauf quelques troubles dans l'accommodation, dépendant de l'affaiblissement ou de la contraction exagérée de certains muscles de l'œil, la vue n'est aucunement modifiée. Le goût ne semble pas non plus altéré. Il est probable que l'odorat est atteint, mais seulement pour la perception des sensations générales, à cause de la paralysie de la cinquième paire.

6° Sauf la légère dépression qui se traduit par la somnolence, l'aconitine n'a pas d'influence directe sur le cerveau, et les effets de l'asphyxie n'atteignent l'encéphale qu'à la dernière période de l'intoxication.

7° Le nerf sympathique n'est pas impressionné par l'aconitine. Au moment de la mort les pupilles se dilatent, et après la mort le cœur peut continuer à battre, et si le cœur droit est distendu par le sang, on peut, en le ponctionnant, le voir de nouveau se contracter.

L'auteur croit devoir tirer de ces expériences la conclusion que le cœur est secondairement affecté, et seulement comme conséquence de la gêne respiratoire et des accès de suffocation. En déprimant la fonction respiratoire, l'aconit amène une dépression parallèle de la fonction cardiaque; au fur et à mesure que la dyspnée augmente, les battements du cœur s'accélèrent : s'ils deviennent faibles et irréguliers, ce n'est pas par défaut de contractilité du ventricule gauche, mais par défaut d'apport du sang (?).

8° La mort survient par asphyxie et par engouement progressif des bronches, grâce à la paralysie des muscles inspirateurs.

M. Harley a publié un grand nombre d'observations sur les effets thérapeutiques de l'aconitine.

Du brombydrate de cicutine; par M. MOURRUT (1). — « Le discrédit qui frappe la ciguë a pour cause l'infidélité de ses préparations : aucune ne donne des garanties d'activité et de conservation; il serait désirable que la thérapeutique fût en possession d'un principe toujours identique et dont les effets pourraient être gradués avec précision. » (*Commentaires du Codex.*)

Cette lacune dans notre matière médicale, signalée par le professeur Gubler, était importante à combler. Aussi devons-nous encourager les efforts faits dans cette voie par un honorable pharmacien de Paris, *M. Mourrut*, qui prépare aujourd'hui un bromhydrate de cicutine parfaitement cristallisé. Pour obtenir ce sel, il suffit de traiter la cicutine brune ordinaire par l'acide bromhydrique; il se forme des cristaux, solubles dans l'eau et dans l'alcool, d'abord souillés par une matière colorante brune, mais que des cristallisations répétées donnent incolores.

Avec la cicutine blanche sur laquelle on verse goutte à goutte l'acide, on obtient très-vite de beaux cristaux très-purs.

Ils sont prismatiques, solubles dans l'eau, l'alcool et un peu dans l'éther et le chloroforme; non déliquescents, inodores et d'une faible saveur.

Chauffés, ils dégagent une forte odeur de cicutine, fondent vers 100°, et ensuite se volatilisent.

A l'air ils se colorent en rouge, comme beaucoup de bromhydrates, mais ne se décomposent pas.

Le bromhydrate de cicutine contient 1/3 de son poids de brome.

Voici les principaux effets physiologiques de ce sel :

A la dose de 0gr,05 à 0,20 centigr., il produisit, chez un jeune chien de 7 à 8 kilogr., de la somnolence d'abord et plus tard une paralysie du train de derrière; puis l'animal se rétablit. Il résista également à une dose de 0gr,40, après avoir présenté une résolution musculaire entière, et guérit complète-

(1) *Société de thérapeutique. Journal de thérapeutique* publié par M. Gubler.

ment. Mais $0^{gr},50$ administrés d'un seul coup déterminèrent chez lui une intoxication grave et la mort. Le chien présenta les symptômes suivants : résolution musculaire, miction involontaire, dilatation pupillaire, plaintes; la circulation, la respiration, la sensibilité ne parurent pas modifiées; la mort arriva dans le collapsus.

A l'autopsie on trouva le cœur gorgé de caillots de sang noir violet, une injection des méninges et la vessie déprimée; les autres organes étaient sains.

Chez un chat, $0^{gr},05$ de bromhydrate produisent l'amyosthénie passagère, et $0^{gr},20$ une paralysie musculaire plus durable; mais la guérison a lieu. La respiration, la circulation et la sensibilité ne sont pas modifiées.

Quelques essais thérapeutiques ont été tentés chez l'homme avec le bromhydrate de cicutine par les D[rs] Saison, Landur et Regnault, mais encore trop peu nombreux pour qu'on puisse en tirer de bonnes conclusions.

Un enfant atteint de coqueluche fut calmé par une dose de 0,005 milligr.

Un adulte atteint de sciatique parut soulagé complétement par l'injection sous-cutanée de 0,005 millig.

Une femme phthisique souffrant de névralgie intercostale fut également guérie de sa douleur par la même injection.

En général les enfants supportent bien quelques milligrammes de bromhydrate de cicutine, et l'adulte un centigramme.

Le bromhydrate de cicutine nous paraît mériter l'attention des chimistes et des médecins, et il est à souhaiter que de nouvelles expériences nous donnent des renseignements plus explicites sur la composition et les propriétés physiologiques de cet agent, qui est certainement appelé à prendre place dans la matière médicale.

HYGIÈNE PUBLIQUE.

Action de la fumée des fours à chaux sur les vignes;
par M. C. Husson, fils.

Les conseils d'hygiène ont eu souvent l'occasion de donner

leur avis sur les dommages occasionnés par les fours à chaux, trop rapprochés des vignes, et le plus souvent on a constaté que le vin de ces vignobles possédait une saveur plus ou moins désagréable qui en diminuait la valeur.

M. C. Husson a étudié les phénomènes tant physiques que chimiques qui intervenaient dans cette circonstance et voici les résultats auxquels il est arrivé.

La vigne qui reçoit le contact journalier de la fumée d'un four à chaux subit l'influence:

1° Des vapeurs chargées de produits pyrogénés et carbonés de la houille;

2° De l'acide sulfureux provenant de la décomposition des pyrites;

3° De la buée, qui entraîne des produits pyrogénés particuliers formés par l'action de la chaleur sur les matières organiques de la pierre à chaux.

Ces différents produits forment un dépôt sur les feuilles et les raisins, qui communique au vin un goût empyreumatique tellement désagréable qu'il est impossible de le livrer à la consommation.

Des chimistes ont remarqué que cette saveur est plus apparente dans les vins vieux que dans les vins nouveaux, dans les vins rouges que dans les vins blancs; que la substance qui produit cette altération ralentit la fermentation, et qu'elle passe avec l'alcool par distillation, ce que M. Husson a vérifié par les expériences suivantes.

Nous avons placé, dit-il, 100 grammes du vin infecté dans une fiole de 150 grammes, fermée par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube dont une extrémité plongeait dans le liquide. Dans ces conditions, le vin ne s'est élevé que de quelques centimètres par suite de la capillarité du tube : ce qui indiquait un arrêt complet dans la fermentation.

Du vin gris provenant du même foudre, ayant l'odeur et la saveur empyreumatiques, mais moins accentuées, soumis à la même expérience sous l'influence de l'acide carbonique, s'est élevé rapidement, au sommet du tube, qui avait 0m,20 de haut, puis s'est écoulé en entier dans l'espace de vingt-quatre heures. Le vin était donc encore en pleine fermentation.

Du vin de l'année, commencé au même moment, placé dans la même cave, provenant d'autres vignes non infectées, s'est élevé encore à $0^m,20$, mais il n'a pu sortir du tube, la fermentation étant sur le point d'être terminée et le dégagement d'acide carbonique étant très-faible.

Ces faits s'expliquent facilement. La substance empyreumatique se trouve simplement à la surface des grains de raisin; elle se dissout d'autant mieux qu'il n'y a plus d'alcool formé. Par conséquent le vin gris doit avoir une saveur moins prononcée que le vin rouge, puisqu'on l'a soustrait à l'action du produit infectant avant qu'il y eût une quantité notable formée. Aussi la fermentation a-t-elle eté ralentie, mais non arrêtée.

Pour le vin rouge, au contraire, la fermentation vive, dès le début, a diminué peu à peu, à mesure que la dissolution s'est opérée, puis elle s'est arrêtée avant celle qui s'était produite dans les autres foudres, ce qui a naturellement déterminé une différence dans la richesse alcoolique.

En effet, la distillation nous a donné :

Pour le vin non altéré. . .	9 1/2 p. 100	d'alcool bon goût.
Pour le vin gris.	8 1/2 p. 100	— mauvais goût.
Pour le vin rouge infect. .	8 p. 100	— avec le goût empyreumatique du vin.

Le principe infectant est volatil, soluble dans l'alcool, antifermentescible, propriétés communes aux substances phéniquées et créosotées

D'après la position des fours par rapport à la vigne, d'après l'examen des feuilles restées sur la vigne, d'après les caractères organoleptiques du vin et de son eau-de-vie, nous pouvons conclure que l'altération est due à l'action de la fumée des fours à chaux sur les raisins. Ces faits sont tellement concluants qu'ils rendaient inutiles d'autres recherches chimiques; cependant nous avons tenu à en essayer quelques-unes.

M. Ferrand a indiqué un procédé qui consiste à évaporer l'alcool retiré du vin et à traiter le résidu par une solution de nitrate d'argent ou de chlorure d'or, qui est réduite dans l'obscurité par la matière empyreumatique; mais il y a trop de substances organiques donnant ce résultat pour que cette réduction soit caractéristique. Nous avons recherché si parmi les sub-

stances goudronneuses entraînées par la fumée il n'y en avait pas pouvant être reconnues par une réaction tout à fait spéciale. M. Chevallier signale parmi les produits qui se dégagent en très-faible proportion le phénol et l'aniline. Or mon savant maître M. Jacquemin indique une méthode des plus sensibles pour retrouver soit l'aniline, soit l'acide phénique dans le sang. Elle repose sur l'action qu'exerce l'hypochlorite de soude sur le phénate d'aniline.

Voici comment nous avons opéré :

250 grammes de vin ont été traités par 100 grammes d'éther à 56°; après avoir laissé ces deux liquides en contact l'un avec l'autre pendant vingt-quatre heures, en ayant soin d'agiter de temps en temps, l'éther a été décanté. On remarque comme premier caractère qu'il se charge de la matière empyreumatique odorante. Si on l'évapore à une douce température, on obtient un résidu qui a l'odeur du vin altéré, qui brunit par l'action de l'air et par celle de la potasse : ce qui arrive avec les matières goudronneuses. Enfin, si l'on délaye le résidu dans un peu d'eau et si l'on ajoute avec précaution une solution d'hypochlorite de soude, on obtient la coloration d'un bleu violet qui devient pourpre et passe presque immédiatement au brun jaune.

En traitant de la même manière du vin qui n'a pas été altéré par la fumée des fours à chaux, le résidu, sous l'influence de l'hypochlorite, devient incolore, puis jaune petit-lait.

Si la coloration donnée par le réactif Jacquemin est d'un bleu franc, c'est que le phénol et l'aniline sont pas dans les proportions voulues pour donner le phénate d'aniline. Si la teint est plus violacée que bleue, c'est qu'il y a excès d'aniline.

Dans tous les cas, que ce soit le phénol ou l'aniline qui soit mis en évidence, l'action de la fumée des fours à chaux n'est pas moins démontrée.

La coloration que nous avons obtenue vient donc s'ajouter aux autres preuves que nous avons données pour indiquer, sans le moindre doute, que la fumée des fours à chaux, déposée sur les raisins, altère le vin qui en résulte et le rend impropre à la consommation.

Discours prononcés aux funérailles de M. Buignet.

Discours prononcé par M. Riche, *le* 11 *mai* 1876, *au nom de l'École de pharmacie.*

L'École de pharmacie m'a confié l'insigne et douloureux honneur de prononcer en son nom les dernières paroles d'adieu au savant estimé, au professeur éminent, à l'homme de bien dont la tombe va se fermer à jamais ! Une voix plus autorisée que la mienne vous rappellera ses travaux et les services qu'il rendait chaque jour aux Sociétés savantes dont il était le membre assidu; qu'il me soit seulement permis de jeter un rapide coup d'œil sur cette vie d'honneur et de devoir, et de m'adresser, parce qu'elle est pour eux un exemple et un enseignement, aux étudiants en pharmacie qui, pressés en foule autour de sa chaire, ont tenu à l'honneur de l'accompagner à sa dernière demeure sur cette terre, et d'apporter sur sa tombe un souvenir de leur respectueuse affection, pour lequel la famille me charge de leur adresser ses remercîments émus.

Henri Buignet naquit en 1815 à Chelles; il se fit remarquer dès les premières années par cet amour du travail qui est le trait saillant de sa vie, et une nomination au concours général témoigne de la force de ses études.

En 1838 et 1839, il était sur les bancs de l'École de pharmacie dont il fut deux fois le lauréat, à cette époque où se préparait une génération qui est aujourd'hui la gloire de la pharmacie française, et où il se plaçait au premier rang.

Après ces brillants débuts, il fut nommé agrégé, et il entra dans la carrière professionnelle à laquelle vous vous préparez en ce moment. Il succédait à deux pharmaciens de mérite, Planche et Cap, tâche difficile pour tout autre que lui qui sut par son talent, par son assiduité et par son affabilité accroître le renom de cette grande officine.

C'est dans cette situation qu'il s'unit à la femme qui fit le bonheur de sa vie et que vous connaissez tous, car depuis un an passé qu'il a ressenti les premières atteintes du mal qui

nous l'a ravi, elle le quittait à peine, afin de lui prodiguer à chaque instant les soins délicats auxquels nous devons — j'en ai la ferme conviction — de l'avoir conservé depuis l'année dernière jusqu'à ce jour; puisse notre affection respectueuse atténuer un peu son affreuse douleur et la retenir sur cette terre désormais sans attraits pour elle! Les goûts modestes de tous deux, la vie simple qu'ils menaient, permirent à M. Buignet de quitter jeune encore l'exercice de la pharmacie; en 1857, il céda son établissement à un successeur digne de lui, qui y a continué les saines traditions de ses savants prédécesseurs.

Il entra au laboratoire du Collége de France, où il travailla auprès de Balard et de M. Berthelot, et en 1860 il conquit le titre de docteur ès sciences après une thèse brillante sur la matière sucrée contenue dans les fruits acides.

A la suite de ce travail remarquable et de plusieurs autres qu'il exécuta en commun avec M. Berthelot et avec M. Bussy son maître, notre maître à tous, l'École de pharmacie fut heureuse de le rappeler dans son sein, et le 29 juin 1861 il était nommé professeur de physique dans cet établissement sur la présentation unanime de ses collègues.

Vous avez assisté à ses leçons; quelle précision, quelle ardeur, quelle clarté! L'amphithéâtre de physique est bientôt trop étroit pour son auditoire, et l'an passé le grand amphithéâtre ne pouvait pas contenir tous ses élèves. A peine son cours fini, sans se livrer à aucun repos, il prenait la direction des travaux pratiques de physique, dictant aux élèves les détails de chaque manipulation et les surveillant depuis l'ouverture jusqu'à la clôture du laboratoire.

L'organisation des manipulations de physique lui doit beaucoup, et il s'en occupait avec un véritable amour, l'amour qui produit le succès. Ce succès a été constaté par beaucoup d'hommes éminents, par M. Dumas notamment, qui vint un jour assister à l'une de ses manipulations. Lorsque je lui appris hier la mort prématurée de M. Buignet, il me rappela cette visite qui l'avait vivement intéressé. Il ajouta : « L'École de pharmacie fait une grande perte, une perte que vous réparerez difficilement. » Cet éloge dans une pareille bouche me dispense de tout commentaire.

L'an passé, au cœur de l'hiver, il est envoyé présider un concours à l'École d'Angers; il en revient souffrant, et au lieu de demander un congé, il termine son cours et il dirige les manipulations malgré nos pressantes sollicitations. Un séjour aux Pyrénées le rétablit un peu, et il veut ouvrir son cours en novembre dernier, mais la force physique lui manque et il est obligé d'aller passer l'hiver à Cannes. Je voudrais pouvoir vous lire les lettres qu'il nous écrivait, son désespoir d'être séparé de vous : c'est la même pensée reproduite sous les formes les plus diverses.

Le printemps arrive, il n'y tient plus, et il revient vers la fin de mars pour diriger ses chères manipulations; vous l'avez vu présider vos examens, il a insisté pour faire la visite annuelle des pharmaciens de Paris, et, lundi de la semaine dernière, il dictait encore une longue manipulation sur la photographie. Mercredi eut lieu sa dernière visite à notre École, il en revint épuisé et avant-hier mardi il était enlevé par une pneumonie aiguë. Quand il se mit au lit pour ne plus se relever, il paraissait avoir le pressentiment de sa fin prochaine, car il dit, non pas à sa femme qu'il aurait craint d'effrayer, mais à son beau-frère, M. Victor Hallays-Dabot : « *J'échoue au port : mon livre de manipulations est presque terminé.* » Disons qu'heureusement le manuscrit est complet, et il ne reste à revoir qu'un petit nombre d'épreuves dont bien des mains amies se disputeront la correction.

Telle est cette vie de travail incessant, de devoir accompli, d'inépuisable amour du bien que je tenais à rappeler, parce que c'est un modèle que nous n'égalerons pas, mais dont nous devons chercher à nous rapprocher; c'est pour vous surtout, jeunes étudiants qu'il affectionnait comme un père, c'est pour vous un grand enseignement qui restera dans vos esprits et dans vos cœurs.

Puisse cette vie si bien remplie être le guide de la vôtre ! Adieu le meilleur des maîtres et pour nous le meilleur des collègues !

Discours prononcé par M. Coulier, au nom de la Société de pharmacie.

Messieurs,

Au nom de la Société de pharmacie de Paris, je viens déposer sur cette tombe qui va se fermer l'expression de notre douleur et de nos regrets.

Celui que nous accompagnons à sa dernière demeure appartenait à une famille de cultivateurs. C'est à Chelles que s'écoulèrent ses premières années; puis, quand vint l'âge où l'homme doit commencer à travailler, il fut placé au lycée Henri IV.

Là il devait trouver les éléments de ces études de collége qui sont le point de départ et la base des carrières scientifiques aussi bien que le charme des vieux jours.

Quelques années plus tard il épousa M[lle] Hallays-Dabot qui fut pour lui une compagne affectueuse et dévouée, associée à ses travaux, à ses espérances, à toutes ses pensées, et dont les pieuses mains viennent de lui fermer les yeux.

Sa carrière n'a pas été longue, mais nulle ne fut mieux remplie. Classé le premier, au concours de l'internat, puis élève chez M. Boutron, il succédait bientôt à M. Planche comme pharmacien. Comme homme de science, il n'a cessé un seul instant de publier des mémoires dont la seule énumération tiendrait de longues pages, et dans lesquels nous trouvions tous, maîtres et élèves, de précieux enseignements. Nommer quelques-uns de ses collaborateurs : Guibourt, Balard, Bussy, Berthelot, c'est dire combien la nature de ces travaux était élevée, c'est dire que la science pure, dans ce qu'elle a de plus noble, en était l'objet.

Puis il devint agrégé de Soubeiran à l'École de pharmacie, où il fut nommé professeur en remplacement de Robiquet. Cette place de professeur avait toujours été son ambition. C'était sa véritable vocation; c'est là qu'il se sentait fort des services qu'il pouvait rendre, et de la science à laquelle sa parole facile et élégante savait donner de l'attrait.

Il avait toutes les qualités du professeur utile; de celui qui avant tout veut instruire ceux qui l'écoutent. Il avait enfin au plus haut degré une qualité précieuse entre toutes chez ceux qui veulent enseigner: il aimait les élèves. J'en prends à témoin ceux d'entre eux qui m'entendent en ce triste moment, et qui se rappellent avec quelle bonté ils étaient accueillis lorsqu'ils s'adressaient à lui. Cette amitié lui était rendue avec usure; c'était là sa récompense, récompense bien appréciée par lui, et digne de son noble cœur.

C'est la préoccupation incessante du perfectionnement de son enseignement qui lui faisait attacher une si grande importance au cours de manipulations de physique, dans lequel chaque élève, guidé par lui, répétait sous sa direction les expériences les plus propres à l'aider dans ses études. Ceux qui se rappellent avec quels soins jaloux les instruments étaient autrefois éloignés des mains des élèves comprendront facilement l'étendue du progrès réalisé; aussi Buignet consacrait-il beaucoup de temps à cette partie de son enseignement, et je ne surprendrai personne en disant que c'est au milieu de ces chères occupations qu'il a ressenti les premières atteintes du mal qui devait l'emporter.

Les distinctions honorifiques ne lui ont point fait défaut. Depuis longtemps il appartenait à la Légion d'honneur. L'Académie de médecine le comptait au nombre de ses membres les plus instruits. Enfin, après avoir été président de la Société de pharmacie, il en était devenu depuis de longues années le secrétaire général. Sa voix aimée était l'âme de nos séances, et nous étions sûrs de le trouver toujours prêt lorsque nous faisions appel à sa science ou à son cœur; aussi cette perte est irréparable pour nous, et il semblera à plus d'un de ses collègues, lorsque nous verrons à nos prochaines réunions son fauteuil vide, que c'est un membre de notre propre famille qui n'est plus là.

La santé de Buignet semblait, il y a peu de temps encore, lui promettre de longues années lorsqu'il ressentit, au commencement de l'hiver, les premières atteintes du mal qui devait hâter sa fin. Vainement il alla chercher à Cannes une température plus clémente : quand il revint parmi nous, il était facile de

voir que l'implacable maladie progressait toujours. Lui-même ne se faisait guère illusion sur son issue probable; il y a quelques jours à peine, il m'en parlait encore, et malgré le regret de quitter une vie si heureuse et la famille aimée, il en parlait avec la sérénité que donne une bonne conscience lorsqu'on sent la mort approcher.

Il savait que son existence avait été pure et bien remplie. Heureux, Messieurs, celui qui, en voyant arriver ce moment que rien ne saurait éloigner, trouve dans le fond de son âme, dans la conscience de ses œuvres, dans le souvenir des vertus pratiquées, des services rendus, dans les heureux qu'il a faits autour de lui, la force de s'élever avec calme vers une existence nouvelle !

C'est qu'en effet la vie serait une déception bien amère si l'homme était tout entier là, dans ce peu de cendres refroidies; si dans ce monde où rien ne se détruit, ni force, ni matière, notre être seul était destiné à périr entier; si enfin notre intelligence ne s'élevait si haut que pour s'ensevelir avec toute sa majesté dans le néant du cercueil. — Lorsque la mort vient frapper ceux qu'on aime, le regard perçant de l'âme se détache de cette terre où ne restent que les monuments périssables, un nom vénéré, des larmes, des regrets, pour entrevoir un séjour où ceux qui s'aiment sont réunis pour ne plus se quitter.

Puisse cette espérance, cher camarade, adoucir la douleur de ta chère famille, des amis que tu laisses sur cette terre, et au nom desquels je t'adresse cet adieu.

Discours prononcé par M. Poggiale, *au nom de l'Académie de médecine* (1).

Messieurs,

Je viens, au nom de l'Académie de médecine, exprimer les sentiments douloureux que nous éprouvons tous dans ce moment, et rendre hommage à la mémoire de l'homme de bien,

(1) Lu, le 23 mai 1876, à l'Académie de médecine.

au savant collègue que la mort a enlevé à sa famille et à ses amis.

L'Académie de médecine et l'École supérieure de pharmacie ont fait une perte considérable dans la personne de notre cher et honoré collègue. Il était parvenu par de fortes études, un travail incessant et la noblesse de son caractère aux positions élevées de la science ; le succès, la considération, la tendre affection d'une compagne dévouée, la fortune même, semblaient lui promettre encore des jours heureux. Hélas ! tout a disparu aujourd'hui, et il ne reste plus de notre ami que le souvenir de ses vertus, de son talent et de ses services.

Atteint, l'an dernier, d'une bronchite opiniâtre, Buignet dut renoncer à ses travaux et aller passer l'hiver à Cannes, où, grâce à la douce température du Midi, sa santé parut s'améliorer. Mais revenu à Paris à la fin de mars, la maladie fit de nouveaux progrès : une pneumonie aiguë se déclara le 6 mai, et malgré les soins si empressés et si éclairés de notre collègue M. Hérard, malgré le dévouement sans bornes de sa compagne, douloureusement frappée, il succomba le 9 mai, à l'âge de soixante et un ans.

Né à Chelles en 1815, Henri Buignet y passa ses premières années; il fut ensuite placé au lycée Henri IV, y fit de brillantes études et, en sortant du lycée, il embrassa avec ardeur la carrière des sciences. Il suivit les cours de l'École supérieure de pharmacie, se signala par de nouveaux succès et y remporta cinq prix en 1838 et en 1839. En 1838 il fut nommé interne en pharmacie dans les hôpitaux de Paris, et après avoir été élève de notre collègue M. Boutron, il subit en 1840 les épreuves pour le titre de pharmacien de première classe.

Il ne tarda pas à prendre la direction de la pharmacie si renommée fondée par Planche et, pendant plusieurs années, il se livra à l'exercice de sa profession, sans négliger cependant la culture des sciences. Il fut là, comme partout, digne, consciencieux, honnête et dévoué à ses devoirs professionnels, analysant avec soin les matières premières, rejetant les produits impurs et surveillant avec une exactitude exemplaire la préparation des médicaments. Il s'imposa toujours l'obligation de ne préparer que les médicaments inscrits au Codex ou prescrits par

les médecins. Malgré sa modération bien connue, il fut, dans toutes les occasions, un adversaire résolu du charlatanisme, des remèdes secrets et des annonces mensongères.

Buignet fut associé en 1850 à la rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie*, et il dirigea cette publication pendant douze années avec la plus grande distinction. Nommé secrétaire général de la Société de pharmacie de Paris en 1855, il fut l'un des membres les plus distingués et les plus honorés de cette compagnie. Ses comptes rendus annuels des travaux de cette société nous charmaient par la clarté, la méthode et l'élégance.

Buignet obtint en 1860 le titre de docteur ès sciences physiques. Il avait présenté à la Faculté des sciences de Paris un mémoire remarquable sur la matière sucrée contenue dans les fruits acides, son origine, sa nature et ses transformations. Ce travail original, exécuté avec une grande sagacité, était rempli de faits nouveaux sur la maturation des fruits, l'influence des acides et des ferments, le sucre de raisin, le glucose et la proportion relative de ces deux sucres.

Notre collègue avait été nommé successivement professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Paris en 1842, professeur adjoint en 1861, professeur de physique et chevalier de la Légion d'honneur en 1866, membre de l'Académie de médecine en 1868, et du conseil d'hygiène publique et de salubrité de la Seine en 1871.

Buignet n'aborda le professorat qu'à l'âge de quarante-cinq ans, mais ceux qui ont suivi ses leçons savent qu'il ne tarda pas à captiver l'attention et l'attachement de ses nombreux auditeurs par son savoir, sa parole sympathique, son exposition méthodique et irréprochable. La direction des travaux pratiques de physique au laboratoire était l'objet de tous ses soins; il savait encourager les élèves, leur donner des conseils et les diriger dans leurs expériences avec une bienveillance paternelle. Aussi les élèves éprouvaient pour leur professeur la plus vive reconnaissance et lui témoignaient le plus grand respect.

La rédaction d'un ouvrage sur les manipulations de physique était, dans ces deux dernières années, son travail de prédilection. Ce livre est presque terminé; plus de vingt-cinq feuilles

sont entièrement corrigées de sa main, et nous faisons des vœux pour qu'il paraisse bientôt. Il comprend, avec de nombreuses figures, toutes les questions de physique qui intéressent la médecine et la pharmacie, comme la densité des solides, des liquides et des vapeurs, les baromètres et les thermomètres, les températures de fusion et d'ébullition, les mélanges réfrigérants, les ébullioscopes, la calorimétrie, la saccharimétrie. J'ai eu le bonheur de lire quelques pages de ce livre intéressant. Ai-je besoin d'ajouter qu'il brille par la clarté, la méthode et la précision dans les descriptions?

Ce n'est pas ici le lieu, Messieurs, d'examiner les mémoires originaux de Buignet. Permettez-moi de vous rappeler cependant ses travaux, sur l'emploi du vide barométrique, la force élastique des mélanges de vapeurs, le pouvoir rotatoire et l'indice de réfraction d'un grand nombre de substances employées en médecine, telles que l'aconitine, l'atropine et la digitaline. Il a publié avec M. Berthelot des recherches intéressantes sur le camphre de succin, et avec notre maître, M. Bussy, une série de mémoires sur l'acide cyanhydrique, l'acide sulfurique arsénifère, la thermochimie et d'autres d'une égale importance. Je dirai enfin que le mémoire original sur le cyanure double de potassium et de cuivre et un procédé nouveau, devenu classique, pour le dosage volumétrique de l'acide cyanhydrique, a depuis longtemps attiré l'attention des chimistes.

Le savant dont nous déplorons la perte s'est toujours fait remarquer par son amour du travail. A l'Académie de médecine, à l'École et à la Société de pharmacie, au Conseil d'hygiène publique et de salubrité, partout il remplissait ses devoirs avec un zèle soutenu et une science exacte. Ses leçons, ses rapports, ses comptes rendus, véritables modèles de style, de lucidité et de concision, le plaçaient au premier rang. Son élocution était facile et élégante, sa parole pénétrante, son instruction solide, son jugement d'une grande rectitude.

Buignet fut un des hommes les plus ardents au bien. Le calme de son âme, son caractère toujours honorable, sa bienveillance, sa modestie, l'aménité de ses manières, lui assuraient l'estime et l'affection de tous ceux qui l'avaient connu.

Adieu, Buignet, adieu cher et excellent collègue. Le souvenir

de tes éminentes qualités ne s'effacera pas du cœur de tes amis et de tes élèves, qui se pressent en foule autour de ta tombe.

BIBLIOGRAPHIE.

Travaux du Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Gironde. — Ce conseil vient de publier les travaux accomplis pendant l'année 1875. Le secrétaire général, M. Martin-Barbet, a fait connaître dans son rapport général, le nombre d'affaires (52) examinées et la suite qu'on leur a donnée. Parmi les questions générales d'hygiène, on a particulièrement étudié un programme pour les conseils d'arrondissement, un projet de réorganisation du service de la vaccine, l'assainissement des terrains inondés, la variole, les boîtes de conserves de viande et les peaux vertes venant de la Plata, et enfin l'inspection des pharmacies. « La commission chargée de cette inspection a, comme les années précédentes, appelé l'attention de l'autorité supérieure sur le désordre croissant qui ne cesse de menacer l'existence de cette profession ; elle demande qu'on remédie à cet état de malaise qui peut constituer un danger au point de vue de la sécurité publique. »

Le conseil de salubrité de la Gironde a eu une large part dans les récompenses accordées pour les travaux de l'année 1873. M. Martin-Barbet a obtenu une nouvelle médaille d'argent, MM. Métadier et Robineaud, chacun, une médaille de bronze. L'Académie de médecine a décerné à M. le docteur Caussade, une médaille d'or pour ses rapports sur la vaccine. Ces distinctions honorifiques sont la juste récompense des services rendus par les membres de ce conseil.

CHRONIQUE SCIENTIFIQUE.

Enseignement supérieur. — La Chambre des députés a adopté, dans la séance du 7 juin, l'article suivant :

Article unique. — Sont abrogées les dispositions des articles

13, 14, 15 de la loi du 12 juillet 1875, et ceux-ci remplacés par les suivants :

Art. 13. — Tous les examens et épreuves préparatoires qui déterminent la collation des grades ne peuvent être subis que devant les Facultés de l'État.

Art. 14. — Les élèves des Facultés libres qui voudront subir des examens pour l'obtention d'un grade devront justifier qu'ils ont pris, dans la Faculté dont ils ont suivi les cours, le nombre d'inscriptions voulu par les règlements et qu'ils se trouvent dans les conditions déterminées par l'article suivant.

Art. 15. — Les élèves des Facultés libres sont soumis aux mêmes règles que ceux des Facultés de l'État en ce qui concerne les conditions d'âge, de grades, d'inscriptions, de stage dans les hôpitaux, les délais obligatoires entre chaque grade et les droits à percevoir.

Un règlement, délibéré en conseil supérieur de l'instruction publique, déterminera les conditions auxquelles un étudiant pourra passer d'une Faculté dans une autre.

Le 1er juin a eu lieu, à l'Académie française, la séance publique pour la réception de M. DUMAS, élu à la place vacante par la mort de M. Guizot. La plupart des membres de l'Académie des sciences assistaient à cette brillante réunion. M. Dumas a prononcé l'éloge de M. Guizot. M. Saint-René Taillandier, qui présidait cette séance, a répondu à M. Dumas et a terminé son discours par ces paroles : « M. Guizot était le premier dans son ordre, vous êtes le premier dans le vôtre. »

La *Société des Amis des Sciences* a tenu sa dix-septième séance publique annuelle sous la présidence de M. Bertrand, membre de l'Institut, le jeudi 8 juin, à la Sorbonne. M. Pasteur a lu le compte rendu de la gestion du conseil d'administration. M. Debray a prononcé l'éloge de M. Balard, et M. Paul Bert a fait une conférence sur l'influence des changements considérables de la pression de l'air sur les êtres vivants. M. Pasteur s'est plu à rendre hommage au talent et au dévouement de notre collaborateur M. Boudet, qu'il remplaçait provisoirement en qualité de secrétaire.

Association pharmaceutique du Centre. — Société de pharmacie du Puy-de-Dôme et de la Corrèze. — Le quinzième congrès des sociétés de pharmacie de France, ajourné, en 1870, par les malheureux événements de la guerre, aura lieu à Clermont-Ferrand du 15 au 20 août prochain. Cette nouvelle session est appelée à fonder la grande œuvre de l'*Association générale des pharmaciens de France.*

Le congrès doit coïncider avec l'inauguration de l'observatoire du Puy-de-Dôme et précédera le congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences.

Une circulaire aux sociétés de pharmacie donnera prochainement le programme du congrès et fixera la date de son ouverture.

École de médecine de Nantes. — Sont nommés à l'École de plein exercice de médecine et de pharmacie de Nantes : professeur de *thérapeutique*, M. Chartier; professeur de *matière médicale*, M. Ménier; professeur de *botanique et de zoologie élémentaire*, M. Delamarre; professeur de *chimie médicale*, M. Andouard; professeur de *pharmacie*, M. Pihan-Dufeillay; chargé du cours de *physique*, M. Pellerin, agrégé des sciences physiques.

M. Vulpian est élu membre de l'Académie des sciences dans la section de médecine et de chirurgie.

— M. Laennec, professeur d'hygiène et de médecine légale à l'École de médecine et de pharmacie de Nantes, est nommé, pour une période de trois années, directeur de ladite École, en remplacement de M. Pihan-Dufeillay, qui est nommé directeur honoraire.

École de médecine d'Angers.— Un concours sera ouvert le 6 novembre 1876, pour un emploi de chef des travaux chimiques à ladite École.

École de médecine et de pharmacie de Rennes. — Il est créé une chaire d'histoire naturelle et matière médicale.

Faculté de médecine de Nancy. — M. Engel, agrégé stagiaire, est appelé à l'activité à dater du 1er avril 1876.

Nous avons le regret d'annoncer la mort de M. Commaille, pharmacien-major de 1re classe, auteur de plusieurs travaux importants.

Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine. — MM. B... et B..., le premier prête-nom, ont été condamnés à 500 francs d'amende et 50 francs de dommages-intérêts.

Six herboristes ont été condamnés à 500 francs d'amende et à des dommages-intérêts.

MM. J. S..., médecin, et B... ont été condamnés à l'amende et à des dommages-intérêts pour vente de remèdes secrets. M. J... a été condamné en outre à huit jours de prison.

M. V..., pharmacien à Paris, et M. C..., son élève, ont été condamnés à un mois de prison, à 100 francs d'amende et tous deux solidairement à 2,000 francs de dommages et intérêts pour avoir délivré, au lieu de phosphate de soude, de l'arséniate de soude qui avait causé un violent empoisonnement.

Concours des prix de l'internat en pharmacie. (*Concours de* 1876.) — 1re DIVISION. Élèves de 3e et de 4e année. PRIX (*médaille d'or*) : M. Villejean (E. G.), interne de 3e année à l'hôpital du Midi.

ACCESSIT (*médaille d'argent*) : M. Demelle (P. E.).

MENTIONS HONORABLES : MM. Cantenot (G. G.) et Barnouvin (H.).

2e DIVISION. Élèves de 1re et de 2e année. PRIX (*médaille d'argent*) M. Degraewe (J. T. A.), interne de 1re année à l'hôpital de Lourcine.

ACCESSIT (*des livres*) : M. Bourquelot (E. E.).

MENTIONS HONORABLES : MM. Léger (J. E.) et Guilleminot (L. E.).

Internes en pharmacie nommés au concours et entrés en fonctions le 1er avril 1876. — MM. Ménessier, Floquet, Blarez, Degrauwe, Hariot, Kuss (Ch.), Pihier, Jolivet, Lecœur, Rambaud, Fleury, Dupont, Marsault, Gallard, Guignard, Debacker, Bordanave, Mornet, Morin, Bresson, Buts, Trapenard, Bossuge, Blacque, Homolle, Saint-Martin, Monin, Girard (Oswald), Lespiau, Thérain, Du Bouays, Labonne, Demandre, Bargallo, Girard (Léonard).

Le jury était composé de MM. Baudrimont, Méhu, L. Patrouillard, Desnoix, Cassan et F. Vigier.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur la préparation du carbonate de lithium (1); par M. F. FILSINGER. — Les différentes variétés de lépidolithe sont encore aujourd'hui les seules sources des sels de lithium du commerce. Ce métal y existe à l'état de fluorure, dans la proportion de 1 à 5 p. 100 ; le silicate d'alumine constitue les 80 à 85 centièmes de la masse du minerai ; la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, le potassium, le sodium, le fluor, en sont les autres éléments.

M. Filsinger analyse et critique dans son travail les nombreuses méthodes de traitement des minerais de lithium imaginées depuis la découverte de ce métal par Arfvedson, et particulièrement celles de Jass, Müller, von Hauer, L. Troost, L. W. Mallet, Allen, Lunglmayr, C. Reichardt, Kobell, Mierzinski, L. Smith, Fuchs, Stolba, Quesneville, Settersberg. Voici celle qu'il a pratiquée dans la fabrique de Schering, de Berlin, et dont il vante les avantages :

La lépidolithe en poudre très-fine est chauffée avec de l'acide sulfurique ne contenant que des traces d'acide azotique, dans une sorte de bassin en maçonnerie où elle subit un bras-

(1) *Archiv der Pharmacie*, mars 1876.

sage continu au moyen d'une tige de poterie. De là on l'introduit dans un four spécial dès que la consistance du mélange est devenue assez grande pour permettre de le diviser en petites masses. Sous l'influence d'une chaleur d'abord modérée la réaction continue, il se dégage de l'acide fluorhydrique et une quantité sensible d'acide sulfurique ; peu à peu on élève la température pour terminer la réaction et finalement on épuise la matière calcinée par de l'eau dans un appareil garni de plomb. Le résidu insoluble laissé par l'eau est de l'acide silicique à peu près pur ne retenant guère que 3 p. 100 de lépidolithe indécomposée. On sait d'autre part que le sulfate de lithium ne se substitue pas à celui de potassium dans la formation de l'alun d'alumine et de potasse ; aussi un dosage de l'alumine et de la potasse de la lessive de l'opération précédente indique la quantité de sulfate de potasse à lui ajouter pour en séparer l'alumine sous la forme d'alun de potasse ; on recueille ce sel double dans une sorte de corbeille au fur et à mesure qu'il se dépose sous l'influence d'une ébullition soutenue, on le laisse refroidir, puis on l'introduit dans une essoreuse pour le débarrasser de son eau mère ; alors il ne retient plus que des traces de sel de lithium.

Quant aux eaux mères qui renferment le sel de lithium, on les fait bouillir, et, sans interrompre l'ébullition, on les additionne d'un lait de chaux bien pur et homogène qui en précipite toute l'alumine sous la forme d'une bouillie épaisse, de laquelle on sépare aisément la liqueur mère par décantation. Celle-ci est à son tour traitée par une quantité exactement déterminée de chlorure de baryum qui transforme en chlorures tous les sulfates et donne un abondant précipité de sulfate de baryte d'un blanc de neige et d'un excellent emploi dans la peinture. Le mélange des chlorures de lithium, de potassium, de sodium, de calcium et parfois de baryum est évaporé à siccité ; on épuise ce résidu sec par de l'alcool absolu dans une cucurbite en poterie munie d'un réfrigérant et chauffée dans un bain de glycérine. Les chlorures de lithium et de calcium se dissolvent ; en ajoutant au liquide alcoolique de l'oxalate d'ammoniaque la chaux se dépose ; au moyen d'une minime quantité de sulfure d'ammonium, on précipite les

dernières traces de métaux proprement dits. On n'a plus enfin qu'une solution de chlorure de lithium pur que l'on évapore dans une chaudière d'argent en consistance sirupeuse et qui dépose des cristaux feuilletés dont la forme rappelle celle des feuilles de fougère. Ce sel sert à préparer du carbonate de lithium léger, d'un blanc de neige, par une addition d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque; en traitant le précipité de carbonate de lithium par l'alcool à 60 p. 100, on le dépouille de toute trace de chlore. Ce mode de traitement est pratiqué depuis quatre années avec un plein succès; il donne un produit d'excellente qualité, relativement à très-bas prix, et permet de tirer parti des autres éléments constitutifs de la lépidolithe.

Sur la teneur en alcaloïdes de la chélidoine (1); par M. E. MASING. — La chélidonine et la chélérythrine sont les deux alcaloïdes de la chélidoine ; le premier existe principalement dans le suc jaune de la plante, le second dans le suc rouge de la racine. La chélérythrine a été rencontrée dans le suc rouge de la sanguinaire et dans la racine du *Glaucium luteum*. M. Masing a cherché à déterminer pendant les années 1874 et 1875 les variations de la proportion des alcaloïdes aux différentes périodes de la végétation ; il s'est servi dans ce but de la solution de Mayer. Le poids des alcaloïdes diminue au commencement de la floraison, il augmente très-sensiblement dans les jours qui la suivent. La jeune chélidoine récoltée à l'automne (au nord de la Russie) contient une proportion d'alcaloïdes à peu près fixe. Pendant un temps humide la richesse en alcaloïdes diminue, elle est plus forte quand la saison est sèche et que le soleil brille. Un sol richement azoté et bien cultivé paraît également favoriser la production des alcaloïdes. Les racines, examinées séparément, ont subi les mêmes variations de rendement que la partie aérienne, dans les mêmes conditions.

(1) *Archiv der Pharm.*, mars 1876.

Axonge styrolée; par M. Rother (1). — L'axonge qui a été tenue en digestion avec une petite proportion de styrax est peu colorée; elle se conserve pendant un temps très-long sans rancir, ce qui lui a fait donner par M. Rother la préférence sur l'axonge benzoïnée et populinée. C'est le styrol, huile volatile que l'on peut obtenir du styrax par distillation, qui est ici l'agent conservateur.

Sur le Soleil (Helianthus annuus, L.); par M. G. C. Wittstein (2). — Sur une surface de 3,407 mètres carrés (un journal de Bavière), on a récolté 16,000 plantes ayant atteint leur complet développement et produit des graines en parfait état de maturité; chacun de ces végétaux pesait en moyenne 5 1/4 kilogrammes, et donnait 250 grammes de graines. La tige seule pesait 2 1/2 kilogrammes. Un journal a donc fourni : 40.000 kilogrammes de tiges, 40,000 kilogrammes de feuilles, racines et réceptacles, et 4,000 kilogrammes de semences.

La plante (moins les akènes) perd 68 p. 100 de son poids par simple dessiccation à l'air et 4,25 p. 100 de plus à une température de 110° C., en tout 72,25 p. 100, ou à peu près les 3/4 de son poids. On n'obtient du résidu sec que 1,9 p. 100 de cendres qui renferment pour 100 parties : 3,676 potassium, 1,092 sodium, 44.011 potasse, 9,851 chaux, 5,291 magnésie, 0,280 alumine, 0,17 oxyde de fer, 5,004 chlore, 1,344 acide sulfurique, 6,968 acide phosphorique, 0,687 acide silicique, 21,626 acide carbonique. L'épuisement de la cendre par l'eau donnerait 82,83 p. 100 de carbonate de potasse sec, mais la présence du phosphate de chaux en transforme une partie en phosphate de potasse et en carbonate de chaux; aussi n'obtient-on que 75,50 de potasse ou les 3/4 du poids des cendres.

Sur une surface de 3,407 mètres on doit donc obtenir 1,625 kilogrammes de cendres ou 115 kilogrammes de potasse.

En opérant tantôt sur des akènes à péricarpe blanc, tantôt sur des fruits à péricarpe noir, le poids des péricarpes secs a varié de 41 à 60 p. 100, celui des amandes de 40 à 59 p. 100,

---

(1) *Laboratory*, déc. 1875.

(2) *Archiv. der Pharmacie*, avril 1876.

et le rendement de l'huile a oscillé entre 16,25 et 28 p. 100. Le rendement des amandes en huile est moins variable, car il s'est toujours trouvé compris entre 40,6 et 50,5 p. 100, en se servant de l'éther comme agent d'extraction; quand on fait usage d'une simple presse, on n'en peut guère extraire que 12 p. 100 du poids des fruits et 30 p. 100 du poids des amandes.

Les graines ou plus correctement les fruits desséchés à l'air perdent encore 6 p. 100 de leur poids quand on les chauffe à 110° C. 100 parties de graines desséchées à l'air donnent 4,173 de cendres dépouillées d'acide carbonique, et contenant 20,273 p. 100 de sels solubles dans l'eau. Ces cendres contiennent 14,475 de potasse et 31,848 d'acide phosphorique pour 100 parties.

On cultive beaucoup le soleil en Russie et en Hongrie.

Gomme Mezquite (1). — L'arbre qui produit la gomme Mezquite croît abondamment dans les plaines du Texas supérieur et de New-Mexico; il y couvre 1,000 milles de surface; aussi la production de cette gomme peut-elle être regardée comme illimitée. La gomme exsude à l'état demi-fluide, elle durcit dans l'espace de quelques heures en prenant une forme arrondie. Exposée aux rayons solaires, elle blanchit, mais il est rare de la rencontrer peu colorée. Chaque arbre en fournit d'une once à 3 livres anglaises; on en facilite l'exsudation et l'on obtient un rendement plus considérable en pratiquant des incisions à l'écorce. C'est surtout pendant les mois de juillet, d'août et de septembre que l'on en récolte la plus grande partie; la fin du mois d'août est particulièrement favorable.

Cette gomme possède tous les caractères de la gomme arabique, mais elle lui est inférieure en qualité. Les Indiens de cette contrée l'utilisent pour leur alimentation.

La Pharmacopée mexicaine (1874) dit que cette gomme est sécrétée par le *Prosopis dulcis*, Kunth et l'*Inga circinalis*, Wild, arbres de la famille des Légumineuses.

On fraude quelquefois la gomme Mezquite avec la gomme

(1) *Pharmacist*, mars 1876.

de *huisache* qui paraît provenir de l'*Acacia albicans;* mais cette dernière est de couleur plus foncée, sa solution est précipitée en noir par la potasse, qui ne donne avec la gomme Mezquite véritable qu'un précipité blanc. C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Équivalents du cœsium et du rubidium; par M. Rich. Godeffroy (1). — Pour obtenir du chlorure de cœsium pur, M. Godeffroy prend l'alun de cœsium absolument pur au spectroscope, il le dissout dans l'eau bouillante et en précipite l'alumine par de l'ammoniaque; le liquide séparé du précipité est évaporé à siccité dans une capsule de platine, puis porté au rouge. La masse, fondue et refroidie, est dissoute dans l'eau et additionnée d'une solution de chlorure de baryum jusqu'à ce que celle-ci cesse de donner un précipité de sulfate barytique. Ce précipité est recueilli sur un filtre; on ajoute au liquide de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque pour le débarrasser de l'excès de chlorure de baryum et des dernières traces d'alumine, et on le chauffe. Après un repos suffisant la liqueur est évaporée dans une capsule de platine, et finalement portée au rouge. La masse refroidie est redissoute dans l'eau, additionnée encore une fois d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, portée à l'ébullition, enfin abandonnée à un repos de quinze jours; le liquide filtré est évaporé à siccité dans une capsule de platine, porté au rouge, enfin fondu pour lui enlever les dernières traces des sels ammoniacaux.

Cette masse fondue, dissoute dans l'eau, fournit des cristaux de chlorure de cœsium sans réaction alcaline, qui se conservent à l'air pendant une année sans donner de traces de déliquescence.

Deux méthodes ont été suivies pour déterminer l'équivalent du cœsium :

(1) *Bestimmung des Atomgewichtes von Cœsium und Rubidium, Inaugural Dissertation*, Giessen, 1876.

1° *Filtration.* — Un poids exactement déterminé de chlorure de cœsium a été mis dans un verre à précipité avec de l'eau et une petite quantité d'acide azotique pur. La liqueur a été additionnée d'un excès d'une solution d'azotate d'argent. Quand le chlorure d'argent est bien rassemblé au fond du verre, on le recueille sur un filtre lavé avec de l'eau bouillante, acidulée par l'acide azotique, et dont la richesse en cendres est déterminée à l'avance; on lave le précipité de chlorure d'argent à l'eau distillée acidulée par l'acide azotique jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus troublé par l'acide chlorhydrique. Le précipité est desséché sur le filtre; ce filtre est incinéré séparément dans un creuset de porcelaine, sa cendre est chauffée avec de l'acide azotique, et, quand il ne se dégage plus de vapeurs, le chlorure d'argent est ajouté et chauffé doucement jusqu'à commencement de fusion. En tenant compte du poids du creuset et de celui de la cendre du filtre, on a le poids du chlorure d'argent.

2° *Décantation.* — La seconde méthode consiste à dissoudre dans une capsule de verre un poids exactement déterminé de chlorure de cœsium, à aciduler ce liquide avec de l'acide azotique et à verser un excès d'azotate d'argent dans la liqueur; on laisse déposer le chlorure d'argent et l'on décante le liquide limpide à l'aide d'une pipette. On remplace le liquide décanté par de l'eau distillée, et l'on renouvelle les décantations tant que l'eau mère peut être troublée par l'acide chlorhydrique. Quand cet effet ne se produit plus, on dessèche le précipité dans le verre même, et on le chauffe finalement au bain de sable jusqu'à commencement de fusion. On laisse refroidir sur l'acide sulfurique et l'on pèse pour avoir le poids du chlorure d'argent.

Ces deux méthodes conduisent aux mêmes résultats.

En prenant pour équivalent du chlore 35,46 et 107,94 pour celui de l'argent, les expériences de M. Rich. Godeffroy indiquent 132,557 pour l'équivalent du cœsium, ou 132,6 en chiffres ronds. M. Bunsen avait obtenu 132,99, MM. Johnson et Allen 133,036 et M. Merker 133.

La détermination de l'équivalent du rubidium par les mêmes méthodes a conduit au nombre 85,476. M. Bunsen avait trouvé 85,36 et M. J. Piccard 85,41. En chiffres ronds 85,5, si l'on compte l'argent 108 et le chlore 35,5. C. Méhu.

Recherches sur l'acide usnique et ses dérivés; par M. Paternò (1). — L'acide *usnique* découvert par Knop, en 1843, dans diverses espèces de lichens appartenant aux genres *Usnea*, *Parmelia*, *Evernia* et *Cladonia*, a été successivement étudié par Rochleder et Heldt, Stenhouse, Hesse et Kekulé. Mais malgré les recherches de ces chimistes, la science ne possède encore aucune connaissance précise fondée sur la nature chimique et la constitution de cet important acide. M. Paternò a donc cru devoir le soumettre à un examen plus attentif.

L'acide usnique que ce chimiste a examiné avait été extrait du *Zeora sordida*. Il a essayé divers procédés d'extraction : 1° par la chaux; 2° par le chloroforme; 3° par l'éther. C'est ce dernier moyen qu'il préfère. On prend 300 grammes de lichen pulvérisé que l'on soumet, pendant deux jours, à l'action de l'éther dans un appareil à déplacement, et l'on continue le traitement par l'éther jusqu'à ce que ce liquide passe incolore en ayant le soin de recueillir de temps en temps la substance cristallisée que l'éther laisse déposer. 300 grammes de lichen ont fourni 26 grammes d'acide usnique et une petite quantité d'autres produits.

Le point de fusion de l'acide usnique obtenu par ce procédé est situé à 195-196°. Il suffit de laver avec de l'alcool les cristaux obtenus pour séparer les dernières traces de résine.

L'acide usnique cristallisé dans l'alcool a été soumis par l'auteur à un grand nombre d'analyses dont les résultats correspondent à la formule $C^{36}H^{16}O^{14}$ et non à celle de MM. Hesse et Stenhouse $C^{36}H^{18}O^{14}$. On verra, du reste, plus loin que la formule $C^{36}H^{16}O^{14}$ explique mieux que l'autre toutes les transformations de l'acide usnique.

L'acide usnique cristallise en aiguilles flexibles ou en belles lames brillantes d'un jaune citrin; il est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool et l'éther même bouillants, un peu plus soluble dans l'acide acétique et très-soluble dans le chloroforme. Son point de fusion corrigé est situé vers 200°,

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1876, p. 113.

mais il peut s'abaisser à 195° et même au-dessous par suite d'une légère altération qu'il éprouve.

L'acide usnique se dissout difficilement dans l'ammoniaque et, au contraire, très-facilement dans les solutions de potasse et de soude et même dans les hydrates alcalino-terreux. Ces solutions ont une couleur d'un jaune clair. Un mélange d'alcool et d'aniline dissout à chaud une quantité considérable d'acide usnique; la solution laisse déposer par le refroidissement une substance cristallisée en aiguilles qu'on purifie par l'éther; elle fond à 141-142° et constitue sans doute de l'*usnate d'aniline.*

L'auteur a examiné l'action des acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique et phosphorique anhydre, du bichromate de potasse mêlé à l'acide sulfurique, mais il n'a obtenu aucun produit de transformation.

Action de l'alcool sur l'acide usnique. Acide décarbousnique. — Si l'on chauffe dans des tubes fermés, à la température de 150°, pendant trois ou quatre heures, de l'acide usnique avec trois ou quatre fois son poids d'alcool, on observe qu'il se dissout entièrement et l'on trouve dans les tubes une substance cristallisée qui diffère de l'acide usnique. En ouvrant les tubes, il se produit un dégagement abondant de gaz acide carbonique; aussi l'auteur a-t-il donné à cette substance le nom d'*acide décarbousnique.* On recueille cet acide sur un filtre, on le lave avec de l'éther froid, puis on le fait cristalliser deux fois dans l'alcool bouillant.

L'acide décarbousnique cristallise en longues et fines aiguilles d'une couleur jaune pâle, fusibles à 175°, peu solubles dans l'éther, mais très-solubles dans l'alcool bouillant: les résultats fournis par l'analyse conduisent à la formule $C^{30}H^{16}O^{10}$.

La transformation de l'acide usnique en acide décarbousnique peut s'exprimer, suivant M. Paternò, par l'équation suivante:

$$\underset{\text{Acide usnique.}}{C^{36}H^{16}O^{14}} + 2H^2O^2 = \underset{\text{Acide carbonique.}}{C^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Acide décarbousnique.}}{C^{30}H^{16}O^{10}}.$$

Action de la potasse sur l'acide usnique. Acide pyrousnique. — On introduit dans un ballon de la capacité d'un litre, et muni

d'un réfrigérant, 100 grammes d'acide usnique et, après avoir chassé l'air par un courant d'hydrogène, on ajoute 250 grammes d'hydrate de potasse et 250 grammes d'eau. On chauffe ensuite en ayant le soin de continuer à faire passer de l'hydrogène et l'on fait bouillir pendant un quart d'heure. La solution potassique, refroidie dans un courant d'hydrogène, est traitée d'abord par l'acide chlorhydrique dilué, puis filtrée; elle est alors d'une belle couleur jaune. Si on l'agite deux ou trois fois avec de l'éther, elle cède à ce dissolvant un nouveau produit que l'on obtient sous forme de cristaux d'un jaune verdâtre, par l'évaporation de l'éther. M. Paternò propose de lui donner le nom d'*acide pyrousnique*. On le purifie en le lavant avec de l'éther et le faisant cristalliser deux fois dans l'alcool étendu d'eau ou dans l'eau bouillante.

L'acide pyrousnique cristallise en aiguilles brillantes fusibles à 195°, très-solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, solubles dans la potasse qui donne une solution d'abord incolore, mais qui prend au contact de l'air une couleur verte magnifique, puis brune, après quelques heures. Cette réaction est caractéristique. L'analyse a fourni des résultats qui s'accordent avec la formule $C^{24}H^{12}O^{10}$.

L'action de la potasse sur l'acide usnique produit de l'acide acétique, de l'acide carbonique, de l'acétone, et peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide usnique.}}{C^{36}H^{16}O^{14}} + 3H^2O^2 = C^2O^4 + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Acétone.}}{C^6H^6O^2} + \underset{\text{Acide pyrousnique.}}{C^{24}H^{12}O^{10}}.$$

L'acide pyrousnique se décompose par la chaleur et fournit des cristaux qui se volatilisent et qui présentent une composition voisine de celle de l'acide pyrousnique. C'est peut-être un cas d'isomérie.

Zéorine. — Lorsqu'on prépare l'acide usnique par l'éther, on trouve, après la cristallisation de cet acide, dans la liqueur éthérée, une substance que M. Paternò désigne sous le nom de *Zéorine*, $C^{26}H^{22}O^2$. Ce produit cristallise en pyramides hexagonales, transparentes, incolores, fusibles à 230-231°, volatiles sans décomposition, peu solubles dans l'alcool, l'éther et le

chloroforme, insolubles dans l'eau. C'est une substance neutre.

Sordidine $C^{32}H^{18}O^{14}$. — M. Paternò a trouvé cette substance dans le *Zeora sordida*. Elle cristallise en aiguilles incolores et transparentes, fusibles vers 180°, volatiles sans décomposition, insolubles dans l'eau, solubles au contraire dans l'alcool et dans l'éther.

Acide atralinique $C^{38}H^{14}O^{10}$. — L'auteur a extrait cet acide du *Lecanora atra panormitana*. Il donne des cristaux d'une couleur jaune pâle. Il est très-soluble dans l'éther et dans l'alcool et fond vers 91°.

Sur l'hespéridine; par MM. PATERNÒ et BRIOSI (1). — Nous avons rendu compte du travail de M. Hilger sur l'hespéridine, t. XXIII, p. 486. Le mémoire de ce chimiste, qui a paru dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, a déterminé les auteurs à publier les recherches qu'ils ont faites sur cette substance.

Parmi les divers procédés imaginés pour l'extraction de l'hespéridine, ils ont donné la préférence à celui de Pfeffer publié en 1874. Ce procédé consiste à traiter les écorces d'oranges et les fruits eux-mêmes, très-divisés, par un mélange de 1 partie d'alcool et de 3 parties d'eau, et à y ajouter une solution de potasse de manière à obtenir une réaction fortement alcaline. Au bout de deux jours, on filtre et l'on précipite l'hespéridine sous la forme de cristaux, en saturant la liqueur filtrée au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'hespéridine examinée par MM. Paternò et Briosi avait été extraite de l'orange commune (*Citrus aurantium*); ils en avaient trouvé également dans le *Citrus limonium*, le *Citrus medica* et dans d'autres espèces. 4,000 oranges mûres ont fourni 180 grammes d'hespéridine sèche et impure.

La purification de cette substance présente de grandes difficultés, parce qu'elle est presque insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'acétone, l'alcool amylique, le chloroforme, la benzine, etc. C'est l'acide acétique qui a donné

(1) *Gazzetta chimica*, anno VI, p. 169.

les meilleurs résultats. On a fait bouillir pendant 8 à 10 minutes 60 grammes d'hespéridine dans l'acide acétique cristallisable qui en a dissous la plus grande partie; par le refroidissement, il se déposa d'abord une matière résineuse et amorphe que l'on sépara par la filtration, et deux jours après, il se forma dans la liqueur filtrée un précipité blanc de cristaux d'hespéridine. La formation du précipité dans la solution acétique continue plusieurs mois. Ce précipité est presque pur s'il se forme très-lentement.

Le point de fusion des précipités qui se forment successivement se trouve entre + 243° et + 245°, très-éloigné de celui qui avait été admis jusqu'ici (+ 109°) et très-voisin, au contraire, du point de fusion de la *limonine* (244°). Par la fusion, l'hespéridine se transforme en une matière jaunâtre, transparente et résineuse.

L'analyse élémentaire a donné pour 100 : C 53,8; H 5,88. Nous avons vu que pour M. Hilger, l'hespéridine est un glucoside ayant pour formule $C^{36}H^{21}O^{18}$, qui se dédouble par les acides faibles en glucose et en un produit cristallisable $C^{24}H^{11}O^{8}$.

L'hespéridine se dissout facilement dans l'ammoniaque; mais si l'on évapore la solution à siccité, et si l'on redissout le résidu dans l'eau ammoniacale, on n'obtient plus avec l'acide chlorhydrique un précipité avec sa forme cristalline caractéristique.

Comme on le voit, bien que les auteurs aient consacré beaucoup de temps à ces recherches, les résultats obtenus laissent encore à désirer. Ils se proposent de publier bientôt une étude sur la *limonine* obtenue avec les semences du fruit du *Citrus aurantium*.

POGGIALE.

Sur l'acide vératrique; par M. W. KŒRNER (1). — Merck a découvert dans la cévadille un acide cristallisé correspondant à la formule $C^{18}H^{10}O^{8}$. M. Kœrner ayant repris l'étude de ce corps, a pu déterminer sa constitution tout en confirmant la formule brute précédente.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 582.

Traité par la potasse en fusion, l'acide vératrique donne de l'acide protocatéchique. Chauffé avec de l'acide iodhydrique à 160°, il donne une grande quantité d'éther méthyliodhydrique et de l'acide méthyle-protocatéchique. L'auteur conclut de ces réactions que l'acide vératrique est l'acide diméthyle-protocatéchique

$$C^{14}H^{4}(C^{2}H^{2})^{2}O^{8}.$$

On a décrit sous le nom de vératrol un composé qui se produit en même temps que de l'acide carbonique dans la distillation sèche de l'acide vératrique : ce corps n'est autre chose que de la diméthyle-pyrocatéchine

$$C^{12}H^{4}(C^{2}H^{2})^{2}O^{4}.$$

L'auteur a d'ailleurs préparé directement de l'acide diméthyle-protocatéchique et l'a trouvé identique à l'acide vératrique, fusible comme lui à 179°,5.

Par l'action de l'iodure de méthyle et de la potasse sur une solution d'acide protocatéchique dans l'alcool méthylique, on obtient un méthyl-vératrate fusible à 50°. Ni l'acide vératrique ni le vératrol ne se colorent par le perchlorure de fer. Koelle, en distillant l'acide diméthyle-protocatéchique, a obtenu un corps colorable par le perchlorure de fer; l'auteur attribue ce fait à la présence d'un composé monométhylé dans le produit soumis à la distillation ou bien à une transformation que subirait le vératrol dans ces conditions.

Sur la galactose; par M. H. Sudakowski (1). — On sait que le sucre de lait traité à l'ébullition par de l'eau chargée d'une petite quantité d'acide sulfurique se transforme en un glucose particulier, le galactose. L'auteur a pu séparer du galactose ainsi obtenu deux matières sucrées différentes.

Le galactose s'obtient facilement en traitant le sucre de lait purifié par de l'eau additionnée d'un quinzième d'acide sulfurique et prolongeant l'ébullition pendant une heure environ, jusqu'à coloration brune de la liqueur, en ayant soin de rem-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 509 et t. IX, p. 42.

placer constamment l'eau évaporée. Le liquide refroidi, neutralisé par le carbonate de chaux, sursaturé par un peu d'eau de baryte, puis débarrassé par l'acide carbonique de la baryte en excès et évaporé en consistance sirupeuse, ne cristallise que lentement. Mais si on l'additionne d'alcool une masse cristalline se sépare : elle constitue un sucre particulier. L'eau mère filtrée abandonne peu à peu des lamelles cristallines qui se forment plus abondantes si l'on ajoute à la liqueur de l'alcool absolu ; ces cristaux constituent un sucre différent du précédent. La séparation peut être obtenue très-exactement au moyen de l'alcool à 95-98 p. 100 dans lequel on fait cristalliser le produit ; ce véhicule retient en solution le second sucre. Les deux produits peuvent d'ailleurs être traités par le noir animal et recristallisés.

Tous deux sont dextrogyres, mais avec des intensités différentes (99°,74 et 67°,53), tous deux sont fermentescibles et ont une composition qui correspond à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. Le second sucre se sépare de sa solution alcoolique en grains cristallins et en tables biréfringentes hexagonales, renfermant une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent partiellement dès 60°. Ce dernier sucre est celui qui a été décrit par M. Pasteur comme galactose.

On sait que Hlasiwetz et Barth en traitant le sucre de lait par le brome ont obtenu l'acide lactonique $C^{12}H^{10}O^{12}$; d'autre part MM. Hlasiwetz et Habermann en traitant par le chlore le glucose et le sucre de canne ont préparé l'acide gluconique. Le second sucre extrait du sucre de lait étant traité par le chlore donne de l'acide gluconique ; il pourrait vraisemblablement être transformé en acide saccharique. Le premier fournit de l'acide lactonique et donne par oxydation de l'acide mucique (1) ; c'est à lui que l'auteur donne le nom de galactose, au risque de produire des confusions regrettables, cette dénomination appartenant, depuis les recherches de M. Pasteur, au sucre cristallisé en tables hexagonales.

(1) Les expériences de M. G. Bouchardat permettent de prévoir que par hydrogénation le premier glucose donnerait de la dulcite et le second de la mannite. E. J.

Emploi de l'hydrate de baryte pour absorber l'acide carbonique dans les analyses organiques; par M. P. Clæsson (1). — En 1866, M. U. Kreusler a déjà conseillé l'usage de l'hydrate de baryte, convenablement préparé, pour absorber l'acide carbonique dans les analyses : si, en effet, on chauffe de l'hydrate de baryte jusqu'à fusion et retour à l'état solide par perte d'eau, il est alors extrêmement avide d'acide carbonique. Toutefois ce réactif est resté sans emploi, le produit obtenu n'absorbant pas le gaz carbonique d'une manière régulière. M. Clæsson attribue cet inconvénient à ce que l'hydrate chauffé dans certaines conditions manque de porosité. Il conseille de préparer le produit de la manière suivante : on chauffe l'hydrate de baryte jusqu'à sa transformation en une masse desséchée en évitant d'atteindre la fusion ignée, on concasse la masse obtenue, puis on imbibe de quelques gouttes d'eau les morceaux obtenus. Introduits dans un tube en U, par exemple, ils privent très-exactement d'acide carbonique les gaz qui traversent ce tube, beaucoup plus exactement que ne le ferait la matière tout à fait sèche. Un inconvénient, c'est que la transformation de la matière en carbonate de baryte entraîne sa pulvérisation ; il est bon de terminer par un tampon de coton qui retient la poussière. De plus, de l'eau est mise en liberté pendant la carbonatation, il est dès lors nécessaire d'ajouter après le coton du chlorure de calcium qui évite toute perte d'eau. Si un absorbant solide de ce genre présente dans les analyses organiques l'avantage de ne pas augmenter la pression dans le tube à combustion comme font les appareils à boules divers, d'autre part, il ne permet pas de surveiller aussi facilement qu'avec ces derniers la rapidité de l'opération.

E. Jungfleisch.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 174.

Le Gérant : Georges MASSON.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Cᵉ, rue Racine, 26.

Nouvelles recherches sur les carbures pyrogénés et sur la composition du gaz de l'éclairage; par M. Berthelot.

1. Le gaz de l'éclairage offre un intérêt tout particulier dans l'étude des carbures pyrogénés, parce qu'il renferme les produits des réactions diverses qui peuvent s'exercer entre ces corps à la température rouge. Or la théorie des corps pyrogénés indique que presque tous les carbures d'hydrogène doivent prendre naissance à cette température, du moment où l'acétylène et l'hydrogène se trouvent en présence ; tous ces carbures étant liés entre eux, d'après mes expériences, par des lois régulières de transformation et par des relations d'équilibre, telles que l'existence de l'un quelconque d'entre eux à la température rouge entraîne comme conséquence la formation successive de tous les autres. L'étude approfondie du gaz de l'éclairage fournit de nouvelles preuves à l'appui de cette théorie. En effet, je vais exposer des faits qui tendent à établir dans ce gaz la présence de la benzine. $C^{12}H^{6}$, du propylène, $C^{6}H^{6}$, de l'allylène, $C^{6}H^{4}$, du crotonylène, $C^{8}H^{6}$, du térène, $C^{10}H^{8}$, et à fournir quelques notions sur leurs proportions relatives.

2. *Benzine.* — La présence de la benzine dans le gaz de l'éclairage est une conséquence nécessaire de l'existence de ce carbure dans les produits de distillation (Faraday, Mansfield), et de sa tension de vapeur $0^{m},060$ à 15°, (d'après M. Regnault). Quelque diminuée que cette tension puisse être par la présence des matières goudronneuses, on sait qu'on démontre aisément la benzine en dirigeant le gaz à travers l'acide nitrique fumant, qui la change en nitrobenzine: 2 à 3 centimètres cubes de gaz et une gouttelette d'acide, que l'on dilue ensuite, suffisent pour en reconnaître l'odeur caractéristique. En dirigeant lentement 50 litres de gaz à travers 8 à 10 centimètres cubes d'acide, puis en précipitant par l'eau la nitrobenzine que l'on pèse, on peut même doser approximativement la benzine. J'ai trouvé ainsi, dans divers essais, 2 à 3 volumes de vapeur de benzine sur 100 volumes du gaz parisien;

nombres un peu faibles à cause de la difficulté de condenser les fumées qni s'échappent de l'acide. La nitrobenzine ainsi obtenue renferme un peu de toluène et quelques produits accessoires. Mais ce procédé de dosage est d'une exécution assez lente.

En voici un autre plus prompt et qui permet d'opérer sur 15 à 20 centimètres cubes de gaz d'éclairage. On prend un flacon de 15 à 20 centimètres cubes, à large ouverture, bouché à l'émeri; on en jauge d'abord la capacité, dans les conditions de l'analyse. A cette fin, on le remplit d'eau sous la cuve et l'on déplace cette eau à l'aide d'un courant d'air, le flacon renversé étant tenu bien vertical; cela fait, on prend un très-petit tube fermé par un bout, d'une capacité égale à 1 centimètre cube ou 1^{cc},50, on le remplit d'eau et on l'introduit dans le flacon, en soulevant le petit tube à l'aide du bouchon que l'on ajuste ensuite. On retire aussitôt le bouchon et l'on fait passer l'air du flacon dans un tube gradué, divisé en dixièmes de centimètre cube. On répète cinq à six fois cette opération : les résultats partiels doivent concorder à $\frac{1}{10}$ de centimètre cube, et la moyenne à $\frac{1}{20}$: on obtient ainsi la capacité du flacon dans les conditions de l'analyse future. Pour exécuter celle-ci, on remplit exactement sur l'eau le petit flacon avec du gaz de l'éclairage (préalablement débarrassé d'acide carbonique) : on y introduit le même petit tube, rempli cette fois d'acide nitrique fumant, et l'on bouche aussitôt. On agite, ce qui change la vapeur de la benzine en nitrobenzine. Après un moment, on débouche vivement, opération qui doit être faite avec dextérité, attendu que la tension de l'acide fumant accroît le volume du gaz dans une proportion souvent supérieure à la quantité de vapeur de benzine absorbée. C'est pour compenser cette augmentation que l'on a choisi un bouchon un peu volumineux ; mais il faut l'abaisser assez vite pour que les gaz extérieurs n'aient pas le temps de se dégager entre le col et la surface du bouchon. A part ce petit tour de main, l'opération est facile. Cela une fois exécuté, on introduit un fragment de potasse pour absorber la vapeur nitrique, puis on mesure le résidu. La diminution du volume représente la vapeur de benzine (et de toluène), seul gaz absorbable dans ces conditions en

proportion notable, d'après mes essais. En effet, l'acétylène et le gaz oléfiant se retrouvent après l'analyse, pourvu que leur proportion ne surpasse pas quelques centièmes. J'ai trouvé, pour la vapeur de benzine, des nombres compris entre 3 et 3,5 centièmes en volume.

Je dois dire cependant que ce nombre doit comprendre quelque trace d'un autre carbure, car il se forme une petite quantité d'acide carbonique dans la réaction de l'acide nitrique; mais c'est là un phénomène accessoire et négligeable dans les conditions décrites.

Comme contrôles, j'ai examiné l'action de l'acide sulfurique et celle du brome sur le gaz même des essais précédents. Le brome absorbait 3,7 centièmes du gaz primitif, chiffre à peine supérieur à celui de la vapeur de la benzine. L'acide sulfurique bouilli, par une action immédiate, a absorbé 1,8 centième; mais il convient de déduire de ce chiffre la vapeur d'eau, dont la tension représentait 1,6 dans les conditions des expériences. Il reste donc 0,2 centièmes au plus pour les carbures, quels qu'il soient, absorbables par l'acide sulfurique bouilli (propylène, allylène, crotonylène, etc.), chiffre si petit que l'on ne saurait en répondre. Le brome, agissant ensuite sur le résidu de cette réaction, a absorbé 3,5 centièmes, chiffre à peine différent du volume absorbable par l'acide nitrique.

Il suit de ces essais que les carbures qui ne sont absorbables immédiatement ni par l'acide nitrique fumant, ni par l'acide sulfurique bouilli, tout en étant absorbables par le brome, c'est-à-dire l'acétylène, l'éthylène, etc., n'existent qu'en très-faible proportion, 2 à 3 millièmes au plus : résultat conforme aux expériences déjà anciennes par lesquelles j'ai extrait directement, puis régénéré l'éthylène (sous forme d'iodure, en 1854) et l'acétylène (sous forme d'acétylure cuivreux) du gaz de l'éclairage.

En résumé, la benzine constitue le carbure le plus abondant, après le formène, dans le gaz de l'éclairage parisien. Elle s'y trouve à la proportion de 3 p. 100 environ en volume, ou 100 grammes par mètre cube. La benzine représente dans un tel gaz le carbure éclairant par excellence; bien que ce gaz, pouillé de vapeur de benzine, conserve encore un pouvoir

éclairant sensible, sans doute à cause de la présence de quelque petite quantité des *carbures* saturés *de la série formênique*, $C^{2n}H^{2n+2}$, plus condensés que le formène lui-même.

Les analyses eudiométriques par combustion, seules employées naguère pour l'étude du gaz d'éclairage, ne fournissent que des indications imparfaites. La traduction de leurs résultats par les noms de carbures déterminés, éthylène, butylène, etc., qui se rencontreraient à la dose de 4,6 ou 8 centièmes, est absolument erronée, comme reposant sur un simple jeu d'équations algébriques, calculées dans l'hypothèse de certaines inconnues, qui ne sont pas conformes à la réalité.

3. L'existence et la proportion approximative de l'*éthylène* et de l'*acétylène* étant indiquées par les épreuves rappelées plus haut, je passe aux autres gaz hydrocarbonés.

4. *Propylène, butylène, allylène, etc.* — J'ai cherché à caractériser ces gaz en les unissant à l'acide sulfurique, pour les changer ensuite en hydrates. A cet effet, je fais traverser le gaz de l'éclairage (aspiré à l'aide d'une trompe), d'abord à travers de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, puis à travers une colonne de pierre ponce, fortement imbibée d'acide sulfurique concentré. Au bout d'un temps suffisant, j'ai examiné les produits. Dans le premier flacon (acide étendu) s'est condensée une matière goudronneuse (4 à 5 grammes p. 100 mètres cubes), qui ne fournit pas de produits volatils avant d'avoir été chauffée vers 360 à 400°. Je n'en ai pas poursuivi l'étude; mais je pense qu'elle dérive de la condensation polymérique de quelque carbure très-altérable, tel que le diacétylène ou des corps analogues. L'acide aqueux lui-même, soumis à un système convenable de distillations fractionnées, a fourni finalement un peu d'*acétone*, soit $0^{gr},25$ environ par 100 mètres cubes. Je regarde ce corps comme signalant l'existence de l'*allylène*, C^6H^4, dont il représente l'un des hydrates. Mais une portion de ce carbure a dû se changer en triallylène (mésitylène) sous l'influence de l'acide; cette portion sera évaluée plus loin à $1^{gr},25$ par 100 mètres cubes.

Dans le second flacon ou, plus exactement, dans le vase en colonne qui contient la pierre ponce, l'acide sulfurique s'est écoulé peu à peu vers la partie inférieure, laissée libre à des-

sein. On y trouve deux couches liquides, savoir un mélange d'hydrocarbures, qui surnage, et de l'acide sulfurique plus ou moins altéré, chargé de l'eau enlevée au gaz, et répandant une forte odeur d'acide sulfureux. Cette couche inférieure, isolée et étendue d'eau, laisse précipiter une substance hydrocarbonée, visqueuse et volatile seulement au-dessus de 300 et 400°: je n'ai réussi à en tirer aucun corps défini; mais il n'est pas douteux qu'elle ne représente des produits polymérisés (25 grammes par 100 mètres cubes). L'acide étant étendu d'eau et distillé à plusieurs reprises, j'ai obtenu finalement de l'alcool isopropylique, mêlé avec quelque peu des hydrates analogues (en tout $0^{gr},5$ par 100 mètres cubes de gaz); ce composé signale l'existence du *propylène* et fournit quelque indice sur sa proportion, bien qu'une portion ait dû être polymérisée.

J'exposerai prochainement les résultats fournis par l'examen des hydrocarbures insolubles dans l'acide sulfurique.

Action des acides organiques sur les tungstates de soude et de potasse; par M. Jules LEFORT (1).

DEUXIEME PARTIE

§ 2. — ACIDE ACÉTIQUE ET TUNGSTATES DE POTASSE.

L'action de l'acide acétique sur les tungstates de potasse se calque, en grande partie, sur celle du même acide organique en présence des tungstates de soude.

Bitungstate de potasse. — Dans son intéressant mémoire sur le tungstène, M. Riche (2) a signalé l'existence de deux variétés de bitungstates de potasse dont la solubilité dans l'eau est assez différente: quoique ce résultat ait été contesté, mes recherches confirment et, de plus, complètent celles de ce chimiste.

Et d'abord voici comment j'ai préparé le tungstate neutre de potasse qui devait servir à mes expériences.

J'ai commencé par précipiter de l'acide tungstique très-pur en

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIV, p. 12.
(2) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. L, p. 50, 1857.

versant peu à peu et en agitant sans cesse une solution concentrée de tungstate neutre de soude dans de l'acide chlorhydrique concentré et chaud. J'ai obtenu ainsi un dépôt jaune vif, lourd et facile à laver d'hydrate d'acide tungstique. Celui-ci a été ensuite séché au bain-marie afin de lui enlever la plus grande partie d'eau qu'il contenait et j'ai dosé la quantité réelle d'acide tungstique qu'il renfermait.

J'ai fait alors dissoudre un équivalent de potasse caustique dans 8 à 10 fois son poids d'eau distillée que j'ai fait bouillir et j'y ai ajouté peu à peu un équivalent d'acide tungstique, mais en tenant compte de la quantité d'eau qu'il possédait. La dissolution de l'acide tungstique dans la potasse une fois accomplie, je possédais une solution concentrée de tungstate neutre de potasse pur que j'utilisais dans cet état pour toutes mes recherches.

L'acide acétique cristallisable versé peu à peu, et à froid, dans une solution concentrée de tungstate neutre de potasse, jusqu'à cessation de réaction, y occasionne un précipité blanc, amorphe comme caséeux, qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée froide. A cet égard, j'ai remarqué que si ce précipité amorphe, était lavé avec de l'eau chaude, au lieu d'eau froide, il apparaissait au microscope sous la forme de cristaux confus qui sont comme les rudiments d'une cristallisation régulière.

Ce sel est le bitungstate dit amorphe pour le différencier du suivant, et qui a pour formule :

$$2(TuO^3), KO, 2HO.$$

	Expérience. I.	Expérience. II.	Théorie.
$2TuO^3$.	77,89	77,93	78,08
KO.	15,54	15,70	15,86
2HO.	6,55	6,18	6,06
	99,98	99,81	100,00

100 parties d'eau à + 15° en dissolvent 8 parties environ : je dis environ, parce que si l'on prolonge pendant un certain temps l'action de la chaleur, sa solubilité diminue par le fait de son hydratation. Et, en effet, ce bitungstate bihydraté, dissous dans l'eau bouillante, abandonne, après le refroidissement de la liqueur, des paillettes fines, nacrées, qui ont gagné un

équivalent d'eau, de sorte que sa composition devient : $2(TuO^3). KO, 3 HO$.

	Expérience. I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$.	75,83	75,66	75,78
KO.	15,29	15,34	15,40
3HO.	8,98	9,01	8,82
	100,10	100,01	100,00

Mais, ainsi que je viens de le dire, ce sel, en cristallisant et en s'hydratant davantage, devient moins soluble dans l'eau que le sel amorphe, car 100 parties d'eau à + 15° en retiennent seulement 2 à 3 pour 100.

Le bitungstate de potasse cristallisé est évidemment le même sel que celui déjà décrit par M. Riche (1), sous le nom de bitungstate insoluble et qu'il a obtenu en décomposant le tungstate neutre de potasse par de l'acide carbonique en excès. Dans cette réaction, comme dans celle que j'ai signalée avec l'acide acétique et le tungstate neutre de soude, la potasse se divise en deux parties égales, de manière à former, d'une part du bitungstate de potasse, d'autre part du bicarbonate de cette base.

Ce bitungstate me semble être également le même sel que M. Marignac a préparé en suivant le procédé de M. Riche : seulement il lui a donné le nom de paratungstate de potasse avec cette composition : $12 TuO^3, 5 KO 11 HO$ (2); le désaccord qui existe entre le savant chimiste genevois et M. Riche et moi, tient sans doute à l'état de pureté du sel analysé, car les écarts des nombres obtenus sont très-peu sensibles.

Tungstate acide de potasse intermédiaire. — En retournant le mode opératoire précédent, c'est-à-dire en versant la solution de tungstate neutre de potasse dans l'acide acétique en excès, et *à froid*, on obtient aussitôt un dépôt blanc, amorphe, peu soluble dans l'eau.

Ce sel, jeté sur un filtre, puis lavé par décantation avec de l'alcool faible, est un tungstate acide de potasse, qui correspond

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. L, p. 51, 1857.
(2) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t, LXIX, p. 36, 1863.

exactement au tungstate acide de soude intermédiaire que j'ai signalé dans la première partie de ce travail.

Il a pour composition $5(TuO^3), 2KO, 4HO$.

	Expérience. I.	II.	Théorie.
$5TuO^3$	82,01	81,77	81,68
2KO.	13,59	13,44	13,25
4HO.	»	»	5,07
			100,00

Ce tungstate acide de potasse est soluble dans 20 parties d'eau environ; mais, par une température un peu trop élevée ou trop prolongée, sa solution se dédouble en bitungstate et en tritungstate de potasse; aussi pour la faire cristalliser est-on obligé de la concentrer au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique : il se forme alors des tables prismatiques assez épaisses.

Chauffé au rouge, il se convertit en une poudre jaune clair qui indique la mise en liberté d'une notable quantité d'acide tungstique.

Tritungstate de potasse. — Mais au lieu d'opérer à froid, si l'on ajoute la solution concentrée de tungstate neutre de potasse dans l'acide acétique bouillant, le dépôt qui se forme est lourd, blanc, consistant en tritungstate de potasse. Seulement il importe, dès que ce sel s'est précipité, de le jeter sur un filtre pour en isoler l'excès d'acide acétique, puis de le laver avec de l'alcool, afin d'empêcher que l'acide organique ne réagisse sur le tritungstate et ne le transforme en quadri ou métatungstate de potasse.

Le tritungstate de potasse se dissout dans 5 à 6 fois son poids d'eau distillée à + 15° : lorsque le véhicule en est sursaturé à chaud, il l'abandonne, par le refroidissement, sous la forme d'une masse poisseuse et qui conserve pendant quelque temps cette consistance. Cependant ce sel peut affecter une forme cristalline spéciale, car une solution aqueuse, concentrée au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique m'a donné des cristaux aiguillés, très-fins, mélangés de quelques petits prismes obliques à pointements arrondis.

Le tritungstate de potasse analysé à l'état de dépôt amorphe

et séché au bain-marie a pour formule $3(TuO^3)$, KO, 2HO déduite de l'analyse suivante :

	Expérience. I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$	84,51	84,46	84,23
KO	11,18	11,55	11,42
2HO	»	»	4,35
			100,00

Les sels anhydres de baryte et de chaux préparés avec ce tritungstate m'ont fourni, à l'analyse, des nombres absolument semblables à ceux que j'ai déjà indiqués en parlant du tritungstate de soude.

Une ébullition prolongée de tritungstate de potasse dissous dans l'eau le transforme peu à peu en bitungstate, qui se dépose en paillettes nacrées et en tungstate neutre qui reste en solution.

Le bitungstate de potasse pur, amorphe, ou cristallisé, traité par l'acide acétique bouillant ne s'y dissout que partiellement, et est, par conséquent, peu apte à se convertir en tritungstate de potasse : pour que l'acide acétique réagisse, il faut, en effet, qu'il rencontre le bitungstate entièrement dissous.

Quadritungstate ou *métatungstate de potasse.* — J'ai dit au sujet des tungstates acides de soude que, malgré une ébullition prolongée avec l'acide acétique, je n'avais pu transformer que partiellement le tritungstate en quadritungstate que l'on désigne plus communément sous le nom de métatungstate. Avec les tungstates acides de potasse, au contraire, et pourvu qu'ils soient dissous, la réaction de l'acide acétique se poursuit facilement et on obtient ainsi le quadritungstate de potasse.

Pour cela, lorsqu'on a précipité le tritungstate de potasse par l'acide acétique cristallisable bouillant, on ajoute de l'eau jusqu'à dissolution du sel et l'on maintient le mélange à la température d'un bain de sable chaud pendant quelques instants.

En traitant ensuite la solution acétique par de l'alcool concentré, il se dépose un précipité qui, lavé par l'alcool, offre tous les caractères et la composition du quadritungstate de potasse : ainsi il ne précipite pas par l'acétate de baryte et les

acides minéraux. Le quadritungstate de potasse me semble être le dernier terme de la réaction de l'acide acétique sur les tungstates de potasse, et il est assez digne de remarque que les tungstates de soude résistent davantage à l'action de cet acide organique.

L'examen comparatif des tungstates neutres et des tungstates acides que je viens de décrire m'a permis de constater que ces sels avaient pour caractères généraux et spéciaux de précipiter d'autant moins les sels de baryte, de chaux, de magnésie et de zinc qu'ils sont plus acides. Ainsi, les bitungstates de ces oxydes sont plus solubles dans l'eau que les tungstates neutres qui leur correspondent, et les tritungstates sont encore plus solubles que les bitungstates. Ai-je besoin d'ajouter que les quadri ou métatungstates sont remarquables par la grande solubilité de leurs combinaisons !

§ 3. — ACIDE OXALIQUE ET TUNGSTATES DE SOUDE ET DE POTASSE.

Ainsi que je l'ai dit en commençant, un demi-équivalent d'acide oxalique sature, au tournesol, un équivalent de tungstate neutre de soude, et il se forme, comme avec l'acide acétique, des équivalents égaux de bitungstate et d'oxalate de soude.

L'eau ayant à peu près le même pouvoir dissolvant sur ces deux sels, il en résulte qu'ils cristallisent ensemble, et le microscope décèle ainsi le mélange des cristaux. Voilà pour le tungstate neutre de soude.

Une solution saturée d'acide oxalique versée dans une solution de tungstate neutre de potasse, jusqu'à cessation de précipité, détermine un dépôt blanc, lourd, amorphe qui consiste en bitungstate de potasse, tel que je l'ai décrit en parlant de l'acide acétique.

J'ai signalé dans la première partie de ce mémoire que, dans des cas spéciaux, quelques acides organiques pouvaient précipiter, avec les tungstates acides, de l'hydrate d'acide tungstique jaune, en un mot, que ces acides se comportaient comme les acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique : l'acide oxalique est de ce nombre, ainsi que les acides tartrique

et citrique dont je vais également parler ici, afin de n'avoir pas à y revenir plus bas.

On peut faire concentrer jusqu'à siccité des solutions de tungstates neutres de soude et de potasse avec les acides oxalique, tartrique et citrique, même en grand excès, sans mettre d'acide tungstique jaune en liberté. Mais si l'on opère avec des tungstates acides, la réaction est toute différente : ainsi, lorsqu'on projette des cristaux d'acide oxalique dans des solutions très-concentrées et bouillantes de bi ou de tri-tungstates de soude ou de potasse, ou bien encore, si l'on fait évaporer au bain de sable des solutions d'acide oxalique et de ces tungstates acides, on voit le mélange se colorer en jaune par suite de la séparation d'une quantité plus ou moins notable d'acide tungstique.

Avec les acides tartrique et citrique la réaction, tout en étant du même ordre, est néanmoins moins prononcée et manque même quelquefois, par la raison qu'il se forme des sels doubles, que je fais connaître plus bas, et sur lesquels l'excès d'acide organique a moins d'action.

On conçoit dès lors que les acides oxalique, tartrique et citrique ne peuvent pas convertir les tungstates neutres au delà des bitungstates.

Le phénomène que je signale ici est d'autant plus étrange que les tungstates neutres de soude et de potasse ont pu nécessairement former, avec ces acides organiques, d'abord des tungstates acides sur lesquels l'excès d'acide organique a pu réagir ultérieurement, et cependant il n'en est rien : il est vrai d'ajouter que l'histoire des composés du tungstène nous présente plus d'une anomalie de ce genre.

§ 4. — ACIDE TARTRIQUE ET TUNGSTATES DE SOUDE ET DE POTASSE.

Un équivalent de tungstate neutre de soude exige encore un demi-équivalent d'acide tartrique pour colorer en rouge le papier bleu de tournesol, mais dans aucun cas, et malgré un excès de l'un des deux corps, il ne se forme de composé insoluble, cristallin et défini : c'est que le bitungstate et le tartrate acide de soude qui se sont produits se combinent

ensemble pour former un sel double incristallisable, le *tartro-tungstate de soude*. La solution de ce sel peut être amenée presque en consistance sirupeuse sans donner de cristal, aussi n'ai-je pu en faire l'analyse complète. Cependant, d'après sa synthèse et d'après les rapports de l'acide tungstique et de la base, je présume qu'il a pour composition :

$$C^8H^4O^{10}, NaO + 2(TuO^3), NaO, Aq.$$

Dans ce sel, l'acide tartrique perdrait son caractère de bibasicité.

Avec le tungstate neutre de potasse (1 éq. d'acide tartrique pour 2 éq. de tungstate), le résultat est absolument le même : cependant, en abandonnant pendant longtemps à elle-même une solution sirupeuse de ce tartro-tungstate de potasse, j'y ai distingué quelques cristaux aiguillés, très-fins, dispersés dans la masse sirupeuse, mais que je n'ai pu recueillir ni assez purs ni assez abondants pour en faire l'analyse.

La formation des tartro-tungstates alcalins n'a plus lieu de surprendre dès qu'on sait avec quelle facilité les tartrates, d'une part, et les tungstates, d'une autre part, donnent naissance à des sels doubles.

§ 5. — ACIDE CITRIQUE ET TUNGSTATES DE SOUDE ET DE POTASSE.

Le tungstate neutre de soude exige un peu moins d'acide citrique que les acides acétique, oxalique et tartrique pour colorer en rouge le papier de tournesol, mais la réaction est aussi un peu différente, car c'est seulement en employant une plus grande quantité d'acide citrique que l'on parvient à préparer un composé cristallisable et défini.

Or donc, si l'on mélange au moins deux équivalents d'acide citrique avec un équivalent de tungstate neutre de soude, l'un et l'autre en solutions concentrées, il se forme des houppes qui sont un amas de prismes obliques aciculaires bien déterminés (1) et inaltérables à l'air sec.

(1) Il est à remarquer que le plus grand nombre des sels alcalins de tungstène affectent plus particulièrement la forme prismatique plus ou moins modifiée.

Cette combinaison est un sel double le *citro-tungstate de soude* dont 100 parties d'eau à + 15° dissolvent 20 parties.

Séché au bain-marie et analysé par le chromate de plomb, il m'a donné les résultats suivants :

1° 0,940 de matière ont fourni 0,193 HO et 1,011 CO^2,
2° 1,526 de matière ont fourni 0,352 HO et 1,041 CO^2,

D'autre part :

3° 2,298 de matière ont fourni 0,555 TuO^3 et 0,154 NaO,
4° 1,383 de matière ont fourni 0,341 TuO^3 et 0,092 NaO.

La formule $4(C^{12}H^8O^{11}) + 2(TuO^3), NaO + 4HO$ exige

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C48.	29,35	29,32	»	»	29,01
H24.	2,32	2,59	»	»	2,34
$2TuO^3$. . .	»	»	24,15	24,65	24,33
NaO.	»	»	6,74	6,66	6,25
Ox48. . . .	»	»	»	»	»

Le tungstate neutre de potasse donne également, avec l'acide citrique, un sel double, mais non cristallisable, et que, pour ce motif, je n'ai pas étudié d'une manière spéciale.

Tels sont les faits principaux que m'a enseignés l'étude des tungstates au point de vue de leurs réactions avec les acides organiques.

Tous les chimistes savent que la composition des tungstates tant terreux que métalliques n'a fourni le sujet que d'un très-petit nombre de publications jusqu'à ce jour : je suis assez disposé à croire que si ces recherches n'ont pas été plus souvent poursuivies, cela tient aux difficultés qu'on éprouvait à préparer auparavant des tungstates alcalins neutres ou acides dans un état suffisant de pureté : peut-être que la connaissance plus intime des divers sels que je signale dans ce mémoire permettra de combler cette lacune.

Recherche de la fuchsine dans les vins;
par le professeur E. JACQUEMIN.

La fuchsine ou rosaniline est en ce moment employée sur une vaste échelle pour remonter en couleur des vins de l'Hé-

nult et même des Pyrénées-Orientales; je crois donc utile d'indiquer trois procédés de recherche de cette matière colorante dans les vins, qui résultent de trois communications que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie des sciences et de publier dans ce recueil.

1° *Par teinture directe de la pyroxyline ou fulmicoton.* — Dans une communication du 4 mai 1874, intitulée « Influence de la présence de l'azote dans la fibre textile sur la fixation directe des couleurs de l'aniline (1) », j'ai annoncé que la pyroxyline ou cellulose dans laquelle l'azote a pénétré par l'action du mélange sulfurico-nitrique, se teint directement en fuchsine et autres couleurs.

Ce fait peut être utilisé pour l'analyse des vins dont la couleur naturelle ne se fixe pas sur cette fibre modifiée. Il suffira donc de chauffer pendant quelques minutes 10 à 20 centimètres cubes de vin avec une petite bourre de fulmicoton pour être en mesure de reconnaître cette fraude. L'opération marche même à froid, suivant une observation de M. Didelot, mais avec moins de netteté, par une vive agitation dans un tube de verre pendant deux à trois minutes et lavage à grande eau.

Toutefois l'orseille qui est également employée pour remonter les vins en couleur, se fixe aussi sur la cellulose nitrée, d'après mes constatations, et lui donne une nuance qui ressemble à celle de la rosaniline. Mais la distinction est facile à établir à l'aide de l'ammoniaque, qui fait virer au violacé la teinte due à l'orseille, et décolore, bien qu'assez lentement, celle de la fuchsine.

M. Ritter a remarqué que la pyroxyline en voie de s'altérer fixait mieux la couleur que le produit récent et pur; il indiquera plus tard les applications qu'il a faites du fulmicoton à la recherche d'autres matières usitées pour la coloration artificielle des vins, *althæa nigra*, sureau, etc., qui se fixent suffisamment pour que l'on puisse tirer des conclusions du virage que leur fait subir l'ammoniaque.

2° *Par teinture directe de la laine.* — Dans ma communication du 24 août 1874, intitulée : « De la combinaison directe

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XIX, p. 438.

de l'acide chromique avec la laine et la soie, et de ses applications à la teinture et à l'analyse des vins (1) », j'indique sommairement le parti que l'on pouvait tirer de la teinture de la laine pour l'analyse des vins, et je dis en terminant : « C'est ainsi que j'ai pu constater que des caramels rouges *pour vins nouveaux* et *pour vins vieux*, qui se vendent à Paris, doivent leur pouvoir colorant aux dérivés de l'aniline. »

Le vin rouge naturel ne teint pas la laine qui, après lavages, redevient presque blanche, tandis qu'un vin remonté en couleur par de la fuchsine teint en rouge plus ou moins foncé résistant aux lavages, mais en nuance un peu rabattue par la faible quantité de colorant naturel qui s'y est fixé en même temps. Voici comment il faut opérer. On chauffe dans une capsule de porcelaine 100 centimètres cubes de vin, et lorsque l'alcool est à peu près volatilisé, on y plonge un fil de laine blanche à broder de 20 à 30 centimètres de long, préalablement mouillé, puis on fait très-légèrement bouillir jusqu'à réduction d'un peu plus de moitié. La laine sortie et lavée à grande eau reste teinte en nuance fuchsine rabattue plus ou moins foncée, lorsque le vin a été plus ou moins remonté en couleur par cette substance. Cette nuance, que des yeux peu exercés pourraient confondre avec celle que fournissent les vins fraudés à l'orseille s'en distingue très-nettement par une réaction chimique : l'eau ammoniacale dissout en ce cas rapidement la fuchsine sans se colorer et fait virer au brun sur la laine la faible portion de couleur naturelle fixée; cette eau ammoniacale séparée devient rose par saturation à l'acide acétique et peut teindre un fragment de laine fraîche. La laine teinte dans un vin à l'orseille vire au violet assez foncé par l'eau ammoniacale, qui elle-même se colore en violet pourpre.

3° *Par teinture de la laine au moyen de la fuchsine ammoniacale.* — Ce procédé est une conséquence de ma communication du 24 janvier 1876 (2), intitulée : « Action de l'ammoniaque sur la rosaniline ». On chauffe dans une capsule de porcelaine 100 ou 200 centimètres cubes de vin jusqu'à

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XX, p. 257.
(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIII, p. 173.

départ à peu près complet de l'alcool (ou bien on utilise le résidu du dosage de l'alcool par l'appareil de Salleron), puis on traite à froid par un excès d'ammoniaque (environ 10 centimètres cubes) en ayant soin d'agiter vivement pour déterminer la solubilité de la fuchsine, et l'on agite enfin avec de l'éther (environ 80 centimètres cubes) qui dissout la fuchsine ammoniacale. Ces deux opérations pourraient à la rigueur être pratiquées dans un flacon quelconque, mais il est plus convenable de se servir d'un extracteur à robinet et bouché à l'émeri. Après avoir laissé écouler le liquide inférieur, on détruit par addition d'un peu d'eau l'état globulaire qui existe à la surface d'intersection, afin de terminer nettement la séparation. La couche éthérée recueillie dans un ballon, que l'on fait communiquer avec un réfrigérant de Liebig, est évaporée en présence de laine blanche à broder qui se teint en nuance fuchsine pure caractéristique. Ce mode d'évaporer convient lorsque l'on a une série d'analyses de ce genre à effectuer, car l'éther ammoniacal condensé peut être employé à d'autres opérations, pour lesquelles on devra réduire à peu près de moitié la dose d'ammoniaque liquide; dans le cas d'une seule recherche, on pratiquera l'évaporation dans un vase quelconque en perdant l'éther.

Le procédé que je viens de décrire se confond avec celui de M. Falières ou de M. Garcin pour l'extraction de la fuchsine ammoniacale; mais tandis que ces chimistes font apparaître de suite la couleur par saturation avec de l'acide acétique, je me contente d'utiliser la propriété, que j'ai signalée, de cette fuchsine ammoniacale incolore de teindre la laine sans intermédiaire, et j'obtiens en outre une pièce à conviction.

Il ne saurait y avoir en ce cas de doute sur la nature de la matière tinctoriale employée pour remonter un vin en couleur, l'orseille ammoniacale colorant l'éther en rouge faible : le mode d'extraction, la propriété de cette dissolution éthérée ammoniacale incolore de teindre la laine en nuance caractéristique, qui disparaît de nouveau et presque instantanément par l'action de l'ammoniaque, pour la reprendre par celle de l'acide acétique, sont des faits qui n'appartiennent qu'à la fuchsine ou rosaniline.

Conclusions pratiques. — De ces trois procédés, le premier ne manquera pas d'être adopté par le négociant, qui pourra ainsi, dans une certaine mesure, vérifier sa marchandise à l'arrivée. Toutefois, dans le cas de maintien après lavages d'une coloration rosée du fulmicoton, provenant soit de la fuchsine, soit de l'orseille, soit de l'althœa nigra, etc., etc., il devra, avant de conclure à une fraude par la fuchsine, s'adresser à un expert chimiste, qui, par l'emploi du troisième procédé, statuera affirmativement ou négativement sous ce rapport. Le second procédé, teinture directe de la laine, bien qu'il puisse fournir de bons résultats lorsqu'on en dérive un échantillon de laine de belle nuance par l'eau ammoniacale saturée ensuite d'acide acétique, me semble plus favorable pour reconnaître l'orseille, puisque la première laine teinte fournit directement une pièce à conviction par virage à l'ammoniaque.

Recherches sur l'analyse commerciale des sucres bruts; par MM. Alf. Riche et Ch. Bardy.

Depuis quelques mois le mode de perception de l'impôt sur les sucres par l'analyse chimique est battu en brèche, et l'on appuie ces attaques sur quelques différences signalées dans les dosages des mêmes sucres par divers laboratoires et notamment par ceux de l'État.

Ces différences, rares et de peu d'importance, n'ont pas la portée qu'on se plaît à leur attribuer; néanmoins les milliers d'essais que nous avons exécutés depuis un an nous ont amenés à constater quelques défectuosités dans la méthode généralement suivie, et nous pensons qu'on pourrait la modifier comme nous allons l'indiquer.

Aujourd'hui l'on se contente de mélanger les sucres à la main, puis on en pèse 16^{gr},19 pour l'essai au saccharimètre et 4 grammes pour le dosage des matières minérales. Comme les sucres bruts sont en cristaux humectés de sirop, chacune de ces prises d'essai diffère des autres et de l'échantillon entier. Nous remédions à cette cause d'erreur en faisant les divers dosages sur une liqueur unique.

On pèse 80^{gr},95 de sucre, quantité qui représente le quintuple de la prise d'essai nécessaire au saccharimètre, on les dissout à froid dans 160 à 180 grammes d'eau, et on laisse déposer. On décante le liquide dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes avec de l'eau, et l'on agite le liquide pour le rendre homogène.

La liqueur ayant été abandonnée au repos pendant un quart d'heure environ, on en puise 50 centimètres cubes avec une pipette graduée, on les verse dans un ballon de 100 centimètres cubes et l'on fait l'essai saccharimétrique suivant la méthode ordinaire.

1° Dosage du sucre. — Le tube polarimétrique, dont on se sert exclusivement, est terminé par deux galets en glace qui sont serrés entre la tranche du tube en laiton et une rondelle mince de cuir. Il est difficile d'éviter qu'il ne se produise sur le verre des phénomènes de trempe qui déterminent une déviation sensible du plan de polarisation, déviation qui peut devenir très-forte lorsque, par suite de l'altération des pas de vis, on est obligé de serrer très-fortement les verres pour qu'ils pressent de toute part contre le tube, et qui est susceptible de varier d'intensité quand on fait tourner le tube sur lui-même, par suite de l'inégalité de trempe des diverses parties du verre.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons imaginé un tube dans lequel les glaces ne sont jamais comprimées quelque fortement qu'on opère le serrage.

Les tubes ainsi construits ne présentent aucun des inconvénients signalés plus haut, et donnent le même titre, soit que l'on serre avec une grande force, soit que l'on tourne le tube sur lui-même de façon à lui faire occuper diverses positions.

2° Dosage des matières salines. — On opère sur le reste de la liqueur.

a. Le liquide est sensiblement transparent. — Dans ce cas, qui est le plus fréquent, on en mesure 10 centimètres cubes avec une pipette, en ayant soin que la pointe de cette pipette plonge de quelques centimètres dans le liquide que l'on aspire, et l'on fait couler ces 10 centimètres cubes dans une capsule de platine tarée où l'on ajoute aussitôt 1 centimètre cube envi-

ron d'acide sulfurique. La capsule est portée dans une étuve, puis dans le moufle, comme à l'ordinaire.

b. Le liquide est trouble, chargé de matières en suspension. — On en jette 100 centimètres cubes sur un filtre de papier pur à filtration rapide, en ayant soin de recouvrir l'entonnoir d'une lame de verre pour éviter l'évaporation et de rejeter les premières portions qui s'écoulent, et l'on opère sur le liquide filtré.

Las pipettes dont nous nous servons sont munies d'un robinet en verre qui permet de régler l'écoulement avec la plus grande précision. Les cendres ainsi obtenues concordent l'une avec l'autre d'une façon presque absolue, tandis qu'avec l'ancienne méthode on a des écarts de 2 à 3 milligrammes, ce qui amène des différences très-sensibles dans le rendement lorsqu'on multiplie par 5 le poids des cendres donné par l'analyse. MM. Müntz et Grenet ont été frappés, de leur côté, par ces écarts considérables dus à la présence des matières insolubles.

Cette manière d'opérer permet de reconnaître chaque fois et de doser au besoin les matières insolubles, sable, argile, noir animal, qu'on ne doit pas considérer comme devant retenir du sucre au raffinage.

Nous avons observé, au mois de mars dernier, une autre cause d'erreur dans l'emploi de la méthode ordinaire : c'est la présence de la chaux. Pour la reconnaître, nous dirigeons un courant d'acide carbonique dans une portion de la liqueur. Si le sucre ne renferme que la minime proportion de chaux normale, la liqueur ne louchit pas sensiblement, tandis qu'il se forme un précipité plus ou moins abondant lorsque de la chaux s'y rencontre. Dans ce cas, on la dose au moyen de l'oxalate d'ammoniaque dont l'excès n'agit pas sur la lumière polarisée.

Il n'y a pas lieu de tenir compte de l'influence exercée par les sels des sucres bruts sur le polarimètre; car voici le résultat d'essais comparatifs faits sur le sucre pur et sur le même sucre additionné de 5 p. 100 des sels ordinaires de la canne à sucre et de la betterave :

	Déviation au polarimètre.
Sucre pur	98,25 - 98,20
» avec azotate de potasse	98,10 - 98,20
» avec sulfate de potasse	98,30 - 98,20
» avec chlorure de potassium	98,00 - 98,30
» avec carbonate de potasse	98,00 - 98,20
» avec chlorure de sodium	98,20 - 98,40

Or la différence entre la déviation observée dans ces deux séries d'essais, qui est extrêmement faible, s'atténue encore par suite de ce fait, que la proportion de cendres que l'on trouve dans les sucres bruts dépasse rarement 3 p. 100, et que nous avons opéré sur 5 p. 100 de ces matières.

Mais, si l'adjonction des sels ne modifie pas sensiblement la déviation polarimétrique, elle exerce une influence très-forte sur le rendement, par suite du coefficient attribué aux matières salines. Nous savons heureusement, grâce aux recherches de M. Peligot, que la composition des sels de la betterave varie très-peu, même quand on ajoute, pendant la culture, des sels en forte proportion, et nous avons, d'autre part, un grand nombre d'analyses de ces sels, de telle sorte que l'attention des essayeurs de l'État est nécessairement attirée, soit par la présence anormale d'un sel, soit par l'exagération de la proportion d'un sel qui se trouve normalement dans le sucre brut.

Recherches de chimie médicale sur l'hématine (étude médico-légale); par le Dr Paul CAZENEUVE (1).

L'hématine a été considérée pendant longtemps comme le principe colorant du sang; mais Hoppe-Seyler a prouvé depuis qu'elle était seulement le produit de dédoublement de l'hémoglobine, qui forme seule la matière colorante contenue dans les globules rouges du sang.

Malgré les expériences très-remarquables qui ont été faites sur l'hématine, certains points étaient encore à élucider; c'est ce sujet que M. P. Cazeneuve a voulu approfondir en prenant

(1) Brochure in-8° de 76 pages. Paris, librairie G. Masson, 1876.

comme base de ses recherches les propriétés générales ainsi que les affinités de ce composé organique.

M. Cazeneuve constate d'abord que, grâce à des modes de préparation défectueux, on a obtenu l'hématine tantôt ferrugineuse, tantôt exempte de fer; toutefois il rend hommage au procédé de Hoppe-Seyler, qui, tout en étant long, fournit une hématine pure ferrugineuse.

Le procédé de M. Hoppe-Seyler nécessitant la préparation préalable du chlorydrate d'hématine, M. Cazeneuve a cherché à le simplifier, et voici comment il pense y être arrivé.

On prend 1 litre de sang défibriné que l'on additionne de 2 litres d'éther alcoolique (éther pur 6 part., alcool à 85° 4 part.). On agite de temps à autre, et après vingt-quatre heures la coagulation de l'albumine est complète. Celle-ci se présente alors sous la forme de granulations très-pénétrables au dissolvant. On décante le véhicule éthérique et on le remplace par une autre quantité de liquide contenant 2 p. 100 d'acide oxalique. La teinture qu'on en retire est très-colorée en rouge brun, et la matière albuminoïde se trouve presque décolorée.

On verse dans la teinture d'hématine de l'éther tenant en dissolution du gaz ammoniac afin de saturer l'acide oxalique, et si l'alcali n'est pas en excès, ce que l'on reconnaît à la teinte dicroïque qu'acquiert le mélange, l'hématine se précipite. Le passage de la teinte rouge brun à la teinte jaune brun est le guide de la saturation exacte de l'acide oxalique par l'ammoniaque. D'autre part, il faut éviter que le précipité ne se fasse dans la solution rendue légèrement alcaline par un excès d'ammoniaque parce qu'il se forme dans ce cas une *combinaison d'hématine et d'ammoniaque amorphe* qu'il faut ensuite chauffer après dessiccation pour obtenir l'hématine pure. Enfin cette *combinaison ne donnerait plus directement, avec l'éther acidifié, les combinaisons cristallisées sur lesquelles nous allons appeler l'attention* (1)

Le précipité d'hématine qui s'est formé n'est pas pur, car il contient, en outre des matières grasses, de l'oxalate d'ammo-

(1) L'auteur nous a prié de donner ce détail, sur lequel il n'a pas assez insisté dans son travail.

niaque. On le lave successivement à l'éther, à l'alcool, puis à l'eau, et le résidu constitue l'hématine pure, qu'il suffit de traiter par de l'éther saturé de gaz chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique pour en obtenir des combinaisons cristallisées. La découverte de ces chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate d'hématine achève de caractériser nettement les affinités de l'hématine, qu'on avait déjà rangée à juste titre parmi les amides, qui ne se combinent pas indifféremment avec tous les acides.

M. Cazeneuve n'a pas trouvé le moyen pratique d'appliquer ces nouvelles combinaisons à la caractéristique des taches de sang en médecine légale; il a néanmoins fourni sur ce sujet des indications précieuses pour les experts, et ce n'est pas là la partie la moins importante de son travail.

M. Cazeneuve porte particulièrement son attention sur la formation de l'hémine ou chlorhydrate d'hématine (hémine de Teichmann), qui est comme la pierre de touche infaillible de l'expert légiste, s'il procède avec méthode.

Une tache grosse comme la tête d'une épingle est placée à l'extrémité effilée d'une petite pipette. Une goutte d'eau est introduite dans la pipette afin de délayer la tache par macération; on souffle par l'extrémité supérieure de la pipette l'eau colorée, que l'on reçoit sur une plaque de verre mince, et l'*on fait évaporer à une très-douce chaleur*. La précaution est capitale pour deux raisons : premièrement, si l'on chauffe assez pour coaguler l'albumine, l'hématine est emprisonnée et ne donne plus de cristaux de chlorhydrate; deuxièmement, si le sang est un peu plus alcalin qu'à l'ordinaire, par suite d'un commencement de putréfaction, l'alcali transforme l'hématine à chaud en un corps isomère qui ne donne plus de cristaux de chlorhydrate.

Lorsque la goutte est bien circonscrite par l'évaporation, on la recouvre d'une lamelle de verre puis on fait intervenir, par capillarité, avec une baguette de verre, de l'acide acétique cristallisable; on chauffe sur la lampe, en évitant toute ébullition tumultueuse. On regarde au microscope, et si l'opération a été bien conduite, on voit toute la zone préalablement desséchée transformée en une masse de cristaux représentés dans la figure ci-jointe.

Si la réaction ne s'était pas produite, une nouvelle addition

d'acide et une autre intervention de la chaleur feraient apparaître les cristaux de chlorhydrate d'hématine d'une façon cer-



taine. Les cristaux sont formés aux dépens du chlorure de sodium du sang. Si l'on supposait que ce dernier en fût totalement privé, on ferait macérer la tache au commencement de l'opération, dans une goutte d'une solution de chlorure de sodium au dix millième. Cette quantité est suffisante, car l'excès de chorure empâte la préparation et ne donne qu'un magma confus de sel marin, d'acétate de soude et d'hématine souvent non cristallisée.

Avec ces trois indications : évaporation de la solution de matière colorante à une très-basse température, intervention d'une trace de sel marin et d'acide acétique cristalllisable, M. Cazeneuve regarde le procédé comme le plus sûr pour constater la présence du sang : en cela il se trouve en parfait accord avec tous les auteurs qui ont eu à s'occuper de ce sujet, et particulièrement avec la commission désignée par la Société de médecine légale pour rédiger une instruction *ad hoc* (1).

---

(1) *Instruction pour servir à déterminer les éléments constituants du sang dans les taches*, par une commission composée de MM. Mialhe, Mayet, Jules Lefort et Cornil, rapporteur, avec une planche chromolithographiée. Paris, J. B. Baillière et fils, 1874.

M. Cazeneuve annonce en terminant qu'il poursuit en ce moment l'étude des produits de dédoublement de l'hématine, qui l'amèneront peut-être à prouver chimiquement la relation immédiate des matières colorantes animales entre elles.

L.

Le soufre dans le gaz d'éclairage; par M. A. Vérigo (1).

J'ai déterminé la quantité de soufre dans le gaz d'éclairage d'Odessa, tel qu'il est livré après la purification à la consommation. J'ai trouvé que 100 pieds cubes anglais de ce gaz renfermaient, au mois de novembre, 2 grammes, 1^{gr},81, 1^{gr},9, 1^{gr},9, 2^{gr},01 de soufre; au mois de décembre, 2^{gr},2 de soufre.

Avec ce gaz, renfermant environ 2 grammes de soufre sur 100 pieds cubes anglais, j'ai fait les expériences suivantes :

Dans une chambre de 10,000 pieds cubes de capacité, et dont l'air a été complétement renouvelé avant l'expérience, on a placé, à diverses hauteurs, des papiers trempés du réactif pour l'acide sulfureux (amidon et iodate de potasse), et l'on a allumé dix becs de gaz. Après dix minutes, les réactifs du niveau supérieur ont montré très-nettement la présence de l'acide sulfureux. Après quinze minutes, la présence de cet acide se manifesta à un niveau intermédiaire, et après trente minutes, des réactifs disposés presque au plancher ont attesté l'acide sulfureux dans la couche la plus inférieure. De cette manière, environ 40 papiers réactifs incolores au début de l'expérience se sont colorés d'un bleu très-intense, et dans chacun de ces papiers on a pu facilement démontrer la présence de l'acide sulfurique. J'ai remarqué que l'acide sulfureux est très-inégalement répandu dans l'air de la chambre. En s'élevant avec les autres produits chauds de la combustion, il se trouve dans les couches supérieures en quantité plus grande; mais on remarque, dans les couches du milieu et dans les couches inférieures, des accumulations accidentelles considérables. A des couches pauvres en acide sulfureux succèdent des couches qui

---

(1) Note présentée à l'Académie des sciences.

en sont très-riches. En quelques points, les proportions d'acide sulfureux sont assez grandes pour que l'on puisse sentir l'odeur piquante de cet acide.

2. Un paquet de fil de coton, du poids d'environ 450 grammes, lavé à l'eau distillée pour constater qu'il ne contient pas la moindre trace d'acide sulfurique, puis séché, mais incomplétement, a été suspendu dans la même chambre. On a allumé dix becs de gaz, et après deux ou trois heures, l'expérience était terminée. Les fils, alors complétement secs, ont été lavés à l'eau distillée. Cette eau de lavage avait une réaction fortement acide, persistant après l'ébullition ; elle renfermait des quantités insignifiantes d'acide sulfureux, et son acidité dépendait de la présence d'acide sulfurique. En déterminant, dans quelques expériences, les quantités de ce dernier acide, je les ai trouvées variables entre $0^{gr},05$ et $0^{gr},1$. Cette expérience prouve que l'acide sulfureux, produit de la combustion du gaz, peut, dans des circonstances semblables à celle de l'expérience, s'oxyder très-facilement et se fixer à l'état d'acide sulfurique sur des objets environnants. Je crois que les circonstances décrites se retrouvent facilement dans un magasin d'étoffes, d'habits, etc. Les objets exposés dans ces magasins possèdent, au moins en hiver, l'état d'humidité convenable. On a donc toutes les conditions pour que la quantité d'acide sulfurique, une fois déposée sur un objet, aille en augmentant : cet acide ne tardera pas à produire son action destructive, qui au premier abord n'est accusée par aucun phénomène visible. La réaction acide qui s'est communiquée à l'eau de lavage, et qui ne disparaît pas à l'ébullition prouve que la quantité d'ammoniaque atmosphérique n'était pas suffisante pour saturer tout l'acide sulfurique formé.

J'ai été conduit ainsi à penser qu'on devrait pouvoir trouver les traces de l'action destructive de l'acide sulfurique sur les différents objets exposés dans les magasins éclairés par le gaz : ces traces sont nombreuses à Odessa. Je conserve encore une partie métallique d'une lampe, ayant la forme d'une assez grosse boule, qui avait été exposée dans un magasin bien éclairé par le gaz, à Odessa. La surface de cette boule était corrodée.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Composition de la matière noire que l'on obtient en calcinant le ferrocyanure de potassium; par M. A. TERREIL.

La matière noire qui prend naissance dans la calcination du ferrocyanure de potassium est considérée comme étant un carbure de fer, à proportions définies, et dont la formule peut être représentée par FeC^2, mais cette formule n'est admissible qu'à la condition de considérer le carbone et le fer contenus dans la matière noire comme s'y trouvant combinés. L'étude que je viens de faire de cette matière démontre qu'il n'en est point ainsi; elle prouve, au contraire, que le carbone qu'elle renferme s'y trouve à l'état de carbone libre, et que le fer qu'elle contient à l'état métallique n'est carburé que comme le sont les fontes ordinaires, c'est-à-dire qu'il est uni à 3,65 pour 100 de carbone.

En effet, j'ai trouvé à la matière noire la composition suivante :

Fer à l'état métallique	32,05
Fer à l'état d'oxyde magnétique	27,56
Carbone non combiné	27,47
Carbone combiné au fer	1,17
Carbone à l'état de cyanogène	0,24
Potassium	0,81
Azote	0,29
Oxygène	10,50
	100,09

L'analyse qui précède a été faite avec la matière noire obtenue en calcinant au rouge vif, pendant une heure, du ferrocyanure de potassium bien desséché, en reprenant par l'eau distillée la masse fondue, et en lavant jusqu'à purification complète le résidu noir insoluble dans l'eau.

Voici la méthode que j'ai suivie dans cette analyse :

Le fer métallique a été dosé directement et déterminé par le

calcul : directement, en dosant la quantité de cuivre métallique qu'un poids connu de la matière avait précipitée d'une dissolution de sulfate de cuivre; par le calcul, en défalquant du fer total trouvé à l'analyse la quantité qui s'y trouve à l'état d'oxyde de fer magnétique, ce dernier corps étant calculé lui-même d'après la proportion d'oxygène qu'il contient.

Par la méthode directe, j'ai trouvé 32,77 p. 100 de fer métallique, et par le calcul 31,34 p. 100.

Le carbone non combiné est celui qui reste comme résidu inattaquable par les acides; ce carbone est entièrement combustible et ne laisse que des traces d'oxyde de fer après la combustion.

Le carbone combiné se dégage à l'état de carbure d'hydrogène lorsqu'on attaque la substance par les acides chlorhydrique ou sulfurique. Ce carbone a été dosé en soustrayant du carbone total, obtenu par la combustion avec l'oxyde de cuivre, le carbone non combiné et une petite quantité de carbone à l'état de cyanure de potassium que l'eau ne peut enlever dans la purification du produit noir.

Le potassium et l'azote ont été dosés par les procédés ordinaires.

L'oxygène a été déterminé en traitant par un courant d'hydrogène sec la matière fortement chauffée, puis en recueillant et en pesant l'eau produite.

Sur un nouveau sulfate de potasse; par M. J. Ogier.

1. Lorsqu'on prépare le benzinosulfate de potasse en dissolvant la benzine dans l'acide sulfurique fumant, saturant le mélange par le carbonate de potasse et séparant le sulfate du benzinosulfate par des cristallisations successives, la première eau mère laisse déposer un sel qui m'a paru présenter quelques propriétés singulières. Ce corps est formé de cristaux jaunâtres très-durs, décrépitant par la chaleur, précipitant le chlorure de baryum et offrant, en résumé, les caractères du sulfate de potasse; mais si l'on vient à le dissoudre dans l'eau bouillante, on voit se déposer, par le refroidissement, de grandes lames

minces, blanches et transparentes. J'ai l'honneur de les mettre sous les yeux de l'Académie.

2. Ce nouveau sel, si différent, par sa forme cristalline, du sulfate de potasse ordinaire, est cependant un sel neutre, formé d'acide sulfurique et de potasse, mais avec de l'eau de cristallisation, circonstance que le sulfate de potasse n'avait pas présentée jusqu'à ce jour.

100 parties d'eau à 15° en dissolvent 9,82, et le sel peut recristalliser sous la même forme, sans décomposition notable. Dans le vide ou dans une étuve à 150°, il perd 4,6 p. 100 d'eau.

Le dosage de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte et celui de la potasse à l'état de chloroplatinate ont donné:

Acide sulfurique, SO^3 44,9; potasse, KO 50,6; eau, HO 4,6; = 100,1.

La formule $SO^3KO + \frac{1}{2}HO$ exige :

Acide sulfurique, SO^3 43,7; potasse, KO 51,3; eau HO, 5, = 100,0.

3. D'après les conditions dans lesquelles ce corps a pris naissance, j'ai cru pouvoir attribuer les différences de ses propriétés avec celles du sulfate ordinaire à la présence d'une très-petite quantité de benzinosulfate combiné. En effet, on peut facilement mettre le carbone en évidence en dissolvant le sel dans l'eau, après l'avoir calciné; mais la quantité de matière organique est si faible que la combustion par l'oxyde de cuivre, opérée sur 2 grammes, n'a donné que 0,25 p. 100 de carbone.

4. J'ai cherché à reproduire ce corps directement en faisant cristalliser un mélange de sulfate et de benzinosulfate fait exprès. C'est seulement en opérant en présence d'un excès de benzinosulfate que j'ai réussi à obtenir des lamelles blanches identiques avec le sel que je viens de décrire.

5. J'ajoute, en terminant, que la préparation du benzinosulfate de cuivre donne lieu à la formation de composés analogues. On obtient, en effet, dans les premières eaux mères, un sel cristallisé en grandes et minces lames bleues, contenant 36 p. 100 d'eau et très-différent du sulfate de cuivre ordinaire, bien qu'il soit formé presque exclusivement d'acide sulfurique

et d'oxyde de cuivre à équivalents égaux; mais il renferme en même temps une petite quantité de benzinosulfate de cuivre correspondant à 1,11 p. 100 de carbone.

6. Il résulte de ces faits que la présence d'une trace de benzinosulfate, trace trop faible pour représenter un sel double ordinaire, suffit cependant pour modifier profondément les propriétés des sulfates et leur quantité d'eau de cristallisation.

Sur une nouvelle substance organique cristallisée;
par M. D. Loiseau.

J'ai l'honneur d'appeler l'attention de l'Académie sur l'existence d'une nouvelle matière organique à laquelle je propose de donner le nom de *raffinose*.

L'échantillon de *raffinose* que j'ai à ma disposition a été obtenu à la raffinerie de MM. A. Sommier et Cie, pendant que nous recherchions les conditions les plus favorables à l'extraction du sucre des mélasses, au moyen du sucrate d'hydrocarbonate de chaux

Je me propose de faire connaître successivement les propriétés de la raffinose, sa composition élémentaire, les combinaisons qu'elle forme avec les bases, les modifications que les acides lui font éprouver et les produits qui résultent de sa fermentation. Je me propose, en outre, d'examiner si la raffinose peut être retirée directement de la betterave.

La raffinose à l'état de pureté possède une saveur sucrée presque nulle. Elle peut être obtenue sous la forme de cristaux plus ou moins gros; les cristaux très-fins sont blancs; ils deviennent transparents à mesure qu'on les obtient plus gros. M. Des Cloizeaux veut bien s'occuper de l'étude de leurs propriétés cristallographiques et optiques.

La raffinose séchée à l'air, sur du papier buvard, jusqu'à ce que son poids reste constant, est presque insoluble dans l'alcool à 90 centièmes : un litre de ce liquide n'en dissout pas 1 gramme à la température de 20° C. A la température de 20° C., l'eau en dissout environ le septième de son poids, tandis qu'à 80° C.,

l'eau la dissout en toutes proportions. La raffinose se liquéfie, même complétement, sans l'intervention de l'eau, si on la soumet à la température de 80° C. dans un tube hermétiquement fermé.

La raffinose perd 15,1 p. 100 d'eau lorsqu'on la porte lentement et progressivement jusqu'à la température de 100° C., mais elle reprend la plus grande partie de cette eau lorsqu'on l'abandonne ensuite au contact de l'air ambiant.

La raffinose en dissolution dans l'eau possède un pouvoir rotatoire supérieur à celui du sucre : si l'on représente par 100 le pouvoir rotatoire du sucre, celui de la raffinose sera représenté par le mombre 159.

L'analyse élémentaire de la raffinose cristallisée fournit les résultats suivants, dans 100 grammes :

Carbone.	36,30	36, 4
Hydrogène.	7,07	7,07
Oxygène	56,63	56,63

Ces nombres conduisent à représenter la composition de la raffinose cristallisée par la formule $C^6H^7O^7$ ou l'un de ses multiples.

Si, d'autre part, on tient compte de la perte de 15,1 p. 100 que la raffinose subit lorsqu'on élève sa température lentement et progressivement jusqu'à 100° C., on est conduit à représenter la composition de cette substance par la formule

$$C^{18}H^{16}O^{16} + 5HO.$$

La composition de la raffinose anhydre différerait ainsi très peu de celle du sucre cristallisé. C'est ce qu'on peut mettre en évidence en doublant la formule de la raffinose déshydratée, qui devient $C^{36}H^{32}O^{32}$, et en triplant la formule du sucre, qui devient $C^{36}H^{33}O^{33}$.

J'aurai l'occasion de montrer prochainement que le sucre et la raffinose ont d'autres points de rapprochement. Il paraîtra peut-être naturel alors de se demander si la raffinose est ou n'est pas le produit organique qui précède la formation du sucre cristallisable, et d'entreprendre des expériences dans le but de résoudre cette question.

Note sur un nouveau procédé de titrage des matières astringentes; par M. F. Jean.

J'ai reconnu que les solutions des divers principes astringents, lorsqu'elles sont additionnées d'un alcali carbonaté, absorbent la dissolution de l'iode avec une énergie comparable à celle de l'arsénite de soude. Des essais nombreux m'ont démontré que cette absorption a lieu exactement en raison directe de la quantité de matière astringente mise en expérience, et qu'une partie en poids d'acide tannique sec absorbe 4 parties d'iode, pour former un composé que je n'ai pas encore étudié.

C'est sur cette action de l'iode sur les matières astringentes qu'est basé le procédé de titrage qui fait l'objet de cette note.

La solution d'iode nécessaire pour titrer le tannin s'obtient en dissolvant dans l'iodure de potassium 4 grammes d'iode, et en ajoutant à la solution de l'eau distillée en quantité suffisante pour faire un volume de 1,000 centimètres cubes.

Pour établir le titre de la solution d'iode, on introduit dans un verre à précipiter 10 centimètres cubes d'une solution de tannin à $0^{gr},1$ p. 100; on additionne de 2 centimètres cubes d'une lessive alcaline, contenant 25 p. 100 de carbonate de soude cristallisé; puis, à l'aide d'une burette graduée, on fait tomber dans la liqueur alcalinisée la solution d'iode, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, prise avec l'agitateur de verre et portée sur une feuille de papier amidonné, y produise une très-légère tache violacée, ce qui indique la présence de l'iode libre et le terme final de l'opération.

Le titre ainsi obtenu doit être corrigé, c'est-à-dire qu'il faut retrancher du nombre de centimètres cubes de la solution d'iode correspondant à $0^{gr},01$ de tannin le volume de cette solution, qu'il est nécessaire d'employer en pure perte avant d'obtenir une réaction colorée sur le papier amidonné. Pour cela, on mesure 10 centimètres cubes d'eau distillée, que l'on additionne de 2 centimètres cubes de la solution alcaline, puis on y verse goutte à goutte la solution d'iode, jusqu'à ce qu'on obtienne une tache sur le papier amidonné. Avec une solution

contenant 4 grammes d'iode par litre, la correction est ordinairement de $0^{cc},1$ pour un volume de 10 à 12 centimètres cubes; mais la plus ou moins grande pureté du carbonate de soude peut faire varier très-légèrement cette correction. Pour $0^{gr},01$ de tannin dissous dans 10 centimètres cubes d'eau, il faut généralement employer $10^{cc},5$ de la solution d'iode à 4 p. 1,000.

Sous l'influence de l'iode, les solutions alcalines de tannin, même lorsqu'elles sont très-diluées, prennent une coloration rouge orangé assez intense pour qu'il ne soit pas possible de saisir nettement la coloration de l'iodure d'amidon, si l'on additionnait la liqueur tannifère d'empois d'amidon. C'est pourquoi j'ai recours à une feuille de papier à filtrer blanc, que je recouvre, par frottement, d'une légère couche d'amidon en poudre. Les touches faites sur ce papier avec une demi-goutte de liqueur contenant des traces d'iode libre sont absorbées immédiatement, et laissent percevoir la coloration violette caractéristique, même quand la liqueur est très-colorée.

Lorsque le titre de la solution d'iode est établi par rapport à un poids connu d'acide tannique pur, cette liqueur d'épreuve peut être employée pour titrer les divers principes astringents, si l'on adopte, ainsi que l'ont fait les auteurs des procédés de dosage du tannin qui ont été publiés, l'acide tannique comme type du principe actif des matières astringentes.

L'emploi de la solution d'iode permettant de doser très-exactement et très-rapidement l'acide tannique, j'ai cherché à utiliser ce procédé de titrage pour l'essai des écorces employées en tannerie. Dans ce but, j'ai fait de nombreux essais pour rechercher si les matières extractives qui accompagnent le tannin, dans la décoction d'écorce de chêne, sont sans action sur la solution d'iode. Je me suis assuré que le procédé de titrage que je propose peut être employé en toute sécurité pour l'essai des écorces tannantes. L'acide gallique cristallisé décompose la solution d'iode, exactement dans la même mesure que l'acide tannique.

Dosage volumétrique de l'acide formique; par MM. Portes et Ruyssen.

La détermination quantitative de l'acide formique dans l'acide acétique a une certaine importance pour résoudre le problème du dosage de l'esprit de bois dans l'esprit-de-vin, problème qui intéresse l'administration des finances, au point de vue de la dénaturation des alcools.

L'acide formique réduisant le bichlorure de mercure *en excès* à l'état de protochlorure, nous avons été tout naturellement amenés à utiliser le procédé de M. Personne, qui permet de doser par l'iodure de potassium une quantité donnée de sublimé, avant et après sa réduction, par une quantité donnée d'acide formique, et, par suite, de déduire une relation pondérale constante, entre la quantité de bichlorure qui disparaît dans cette réduction et celle de l'acide formique contenue dans une liqueur.

Mais la réaction n'est ni complète ni rapide, à moins qu'on ne sature l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa mise en liberté. Pour cela, il suffit de mêler dans la liqueur de l'acétate de soude, ce qui rend la manipulation très-facile et laisse l'opérateur dans les conditions du dosage des mélanges d'esprit-de-vin et d'esprit de bois.

On verse donc, dans un matras contenant 5 grammes d'acétate de soude, 25 centimètres cubes d'une solution à 10 p. 100 du mélange à essayer, et l'on y ajoute 200 centimètres cubes de solution de sublimé à 4,5 p. 100 (9 grammes); on chauffe de une heure à une heure et demie au bain-marie jusqu'à parfaite limpidité de la liqueur surnageante, puis, faisant du tout un volume de 500 centimètres cubes, on filtre et, au moyen d'une burette graduée, on constate combien il faut de liqueur réduite pour saturer 1 gramme d'iodure de potassium.

Par un calcul des plus simples, on arrive alors à un résultat numérique auquel, d'après des expériences multiples et concordantes, il faut, pour exprimer le titre effectif, ajouter une correction d'un quart en plus.

Dans une prochaine communication, nous déterminerons les conditions exactes dans lesquelles ce procédé peut être appliqué au dosage respectif des esprits-de-vin et de bois.

Action de l'acide iodhydrique sur la quercite (1); par M. PRUNIER. — On a distillé rapidement 10 grammes de quercite, pulvérisés aussi finement que possible avec 400 grammes d'acide iodhydrique saturé à zéro, on a fait passer les produits de la réaction dans des récipients soigneusement refroidis et l'on a obtenu un liquide que la distillation fractionnée a réparti en trois portions : 1° un produit volatil entre 60 et 70°; 2° un produit principal formé de benzine; 3° une petite quantité d'éthers iodhydriques bouillant entre 110 et 160°.

Les caractères suivants mettent hors de doute la présence de la benzine : 1° le produit obtenu cristallise dans la glace fondante; 2° le point d'ébullition est situé entre 80 et 81°; 3° l'acide nitrique produit de la nitrobenzine; 4° enfin l'acide acétique et le fer donnent de l'aniline.

La formation de la benzine $C^{12}H^6$, en grande quantité par la réduction d'une matière sucrée, telle que la quercite, $C^{12}H^{12}O^{10}$, est digne d'intérêt par les relations nouvelles qu'elle tend à établir entre la série grasse et la série aromatique.

L'auteur poursuit l'étude des dérivés de la quercite et des éthers iodhydriques qui se produisent dans cette réaction.

Sur les échanges d'ammoniaque entre les eaux naturelles et l'atmosphère ; par M. SCHLOESING. — M. Schlœsing poursuit ses études sur cette intéressante question. Dans cette note, il examine le cas où, la température descendant au-dessous de zéro, la vapeur d'eau se condense à l'état d'aiguilles glacées, de neige, de gelée blanche : sous ces formes diverses, l'eau perd la faculté d'emprunter du carbonate d'ammoniaque à l'air; c'est ce qu'il démontre par des expériences très-simples. Ainsi la vapeur d'eau, en prenant l'état solide au

(1) Principe sucré découvert par Braconnot dans le gland de chêne.

sein de l'atmosphère, n'entraîne pas d'ammoniaque. Il importe de remarquer, cependant, que lorsque la neige est *humide*, elle dissout de l'ammoniaque aérienne en proportion de l'eau dont elle est imbibée et qu'elle entraîne en tombant les poussières flottantes du nitrate d'ammoniaque. On sait que ce nitrate, au contact de la glace, la fait fondre.

Il résulte des expériences de l'auteur que, à la température de — 20°,5, de l'air qui renferme 1mg,2 d'ammoniaqne par mètre cube n'en laisse point encore précipiter à l'état de carbonate solide, et la retient toute à l'état gazeux.

Ainsi, la vapeur d'eau et l'ammoniaque de l'air, après avoir eu, selon toute probabilité, une origine commune, la mer, se précipitent ensemble, mais dans des rapports bien différents, à mesure que l'air se refroidit jusqu'à zéro. Au-dessous de zéro, l'association est rompue; l'eau seule continue à se précipiter, mais l'ammoniaque demeure dans l'atmosphère; l'air n'est donc jamais dépouillé d'ammoniaqne.

M. Schlœsing a entrepris, dans une autre note, l'étude des échanges d'ammoniaque entre l'atmosphère et la terre végétale; il a voulu d'abord avoir quelques données sur le sens général des échanges et savoir s'ils allaient de la terre à l'air ou de l'air à la terre. A cet effet, il a institué des expériences préliminaires qui indiquent nettement qu'en général la terre végétale emprunte de l'ammoniaque à l'atmosphère.

Sur la présence du sélénium dans l'argent d'affinage; par M. DEBRAY. — On trouve depuis longtemps des lingots d'argent d'affinage au titre élevé de 998 à 999 millièmes qui, pour l'alliage à 950 millièmes, donnent des barres ou lames de premier titre aigres et bulleuses. Pendant la fusion des métaux, argent et cuivre, qui constituent l'alliage, il se produit une ébullition assez vive avec projection de matière.

Cet argent ne contient pas de soufre. Les propriétés fâcheuses qu'on vient d'indiquer sont dues à la présence du sélénium, dont on n'aurait pas jusqu'ici signalé l'existence dans l'argent d'affinage.

Pour reconnaître la présence de ce corps dans l'argent d'affi-

nage, on en dissout à chaud 100 grammes dans l'acide à 34°,13 qu'emploient les essayeurs; l'or, qui existe toujours en petite quantité dans cet argent, reste sous forme de flocons noirâtres que l'on sépare de la solution d'azotate d'argent. On précipite celle-ci par l'acide chlorhydrique et l'on évapore ensuite à siccité le liquide acide filtré ou bien éclairci. Le sélénium se trouve alors dans le résidu à l'état d'acide sélénique; on le fait bouillir avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour le transformer en acide sélénieux que l'on réduit à chaud par une solution d'acide sulfureux; on a ainsi un précipité ordinairement noir de sélénium facile à caractériser.

Si l'on ajoute à l'argent fin de coupelle de petites quantités de sélénium, les alliages qu'il donne ne sont plus ductiles et malléables, faciles à polir. $\frac{1}{1000}$ suffit, dit M. Debray, pour empoisonner l'argent. L'ébullition produite par l'argent sélénié, quand on l'allie avec le cuivre *rosette*, qui contient une petite quantité d'oxygène, est déterminée par la production d'acide sélénieux, gazeux à une haute température.

C'est surtout l'acide sulfurique employé dans l'affinage et provenant des pyrites qui apporte le sélénium dans l'argent. Lorsqu'on fait bouillir l'alliage ternaire d'or, d'argent et de cuivre qu'on veut affiner avec de l'acide sulfurique en excès pour transformer les deux derniers métaux en sulfates et qu'on déplace l'argent de cette dissolution par le cuivre, on précipite en même temps que l'argent la presque totalité du sélénium. On peut, du reste, éliminer le sélénium en fondant l'argent dans une atmosphère oxydante ou en présence du nitrate de potasse.

Pour reconnaître la présence du sélénium dans l'acide sulfurique, on l'étend de quatre fois son volume d'eau et l'on ajoute une solution concentrée d'acide sulfureux à la liqueur décantée ou filtrée. On chauffe ensuite vers 80° : il se forme un précipité *ordinairement rouge* de sélénium divisé.

Acide pyrotartrique normal; par M. Reboul. — On connaît trois acides pyrotartriques $C^5H^8O^4$, bibasiques et isomères, dérivant de l'hydrure de propyle C^3H^8 par la substitutionde deux groupes CO^2H à deux atomes d'hydrogène. Le

premier de ces acides et le mieux étudié est l'*acide pyrotartrique ordinaire* (propylène dicarbonique); le second est l'*acide éthylmalonique* de MM. Wislicenus et Urech; le troisième, non encore décrit, est l'*acide diméthylmalonique*. M. Reboul a préparé et étudié le quatrième, l'*acide pyrotartrique normal* (triméthylène dicarbonique) $C^5H^8O^4 = CO^2H.\,CH^2—CH^2—CH^2.\,CO^2H$, suivant l'auteur.

Pour préparer l'acide pyrotartrique normal on transforme le bromure de propylène normal $C^3H^6Br^2 = CH^2.Br—CH^2—CH^2.Br$, en dicyanure en chauffant au bain d'eau et au réfrigérant ascendant 1 molécule du premier avec 2 molécules de cyanure de potassium en présence de l'alcool ordinaire. Il se dépose rapidement du bromure de potassium qu'on sépare par filtration. On lave alors à l'alcool et l'on distille au bain d'eau bouillante pour séparer la plus grande partie de l'alcool, puis on chauffe à 140-150°. Le dicyanure ainsi obtenu est traité par 2 volumes à 2 vol. 1/2 d'acide chlorhydrique concentré. Il se dépose une grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque; on chauffe à 100° en vase clos, puis on évapore au bain-marie pour se débarrasser de l'acide chlorhydrique en excès. et l'on reprend par l'alcool absolu froid. On distille la solution alcoolique d'acide pyrotartrique normal après y avoir ajouté un léger excès de baryte, on dissout dans l'eau chaude le pyrotartrate de baryum, on décolore par le charbon et l'on décompose la solution barytique par l'acide sulfurique étendu. Après filtration, la solution évaporée fournit une belle cristallisation d'acide pyrotartrique normal.

Cet acide cristallise en lamelles triangulaires appartenant au type clinorhombique et hémièdres. Son analyse a donné C45, 2—H6,0. Il entre en fusion à 96° et distille à 299°. L'acide pyrotartrique normal est très-soluble dans l'eau froide, dans l'alcool, dans l'éther et en toutes proportions dans l'eau bouillante.

Cet acide se distingue de ses isomères par son mode de production, son point de fusion et par la composition de ses sels.

Le *sel neutre de baryum* $C^5H^6O^4Ba + 5H^2O$ cristallise en aiguilles rayonnées ou en belles lamelles octogonales, très-

solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool qui le transforme en sel anhydre.

Sur les propriétés antiseptiques du borax; par M. Bédoin. — L'auteur a mis dans deux flacons de la capacité de 20 centimètres cubes, de 8 à 10 grammes de viande fraîche de boucherie. Il a versé dans un des flacons, jusqu'aux $\frac{3}{4}$ de son volume, de l'eau de rivière et dans l'autre une dissolution saturée de borate de soude : ces flacons, bouchés avec des bouchons de liége, ont été conservés pendant cinq jours et neuf heures.

On reconnut alors que le liquide du flacon qui renfermait la solution de borax était limpide, de couleur rosée, inodore et ne présentait aucun dépôt. Le morceau de viande était assez bien conservé. Le liquide de l'autre flacon était louche; laissait déposer des parcelles organiques et répandait une odeur ammoniacale. Le morceau de viande était plus dissocié que l'autre. Il contenait de nombreux microzoaires.

Dans une autre expérience, M. Bédoin a introduit dans un flacon 7 à 8 grammes de sang provenant d'un cheval atteint de morve et 2 grammes de borax en poudre. Sept jours après le liquide était d'une belle couleur rosée, transparente et sans odeur. On n'y découvrait aucune bactérie vivante. Les globules sanguins étaient parfaitement conservés.

Sur le plomb contenu dans certaines pointes de platine employées dans les paratonnerres; par M. de Luca (1). — On a trouvé en partie fondues deux pointes de platine qui surmontaient les paratonnerres du Vésuve. La première pointe pesait $11^{gr},188$ et avait une densité de 19,09, ce qui fit supposer l'existence d'un métal étranger. La partie

(1) Lorsqu'on a réparé les paratonnerres de la ville de Paris et du département de la Seine, M. Michel a constaté que 40 p. 100 des pointes examinées contenaient de 6 à 17 p. 100 de plomb. Certaines pointes n'étaient que des cylindres creux dans lesquels on avait coulé de la soudure composée de plomb et d'étain. La proportion des pointes infléchies, brûlées ou tombée, atteignait le chiffre de 88 p. 1,000. P.

fondue, réduite en limaille, fut traitée par l'acide nitrique faible, on fit évaporer à siccité, on reprit par l'eau et l'on constata dans la solution aqueuse la présence du plomb. La pointe de platine, séparée de la partie fondue, contenait 9,5 p. 100 de plomb.

Une pointe de platine achetée à Paris et pesant 10^{gr},627 avait une densité de 21,16; elle ne contenait pas de plomb,

L'autre pointe fondue pesait 10^{gr},577, avait une densité égale à 18,72 et contenait 12 p. 100 de plomb.

En chauffant à la flamme du chalumeau de petits fragments extraits des deux pointes de platine, on a observé une vive coloration verte et une projection au loin de petits globules de platine. Le platine pur ne présente pas ces deux caractères.

M. de Luca recommande que les pointes de platine pour les paratonnerres aient au moins une densité de 21. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur les essais qualitatifs du quinquina et de l'opium; par M. Lepage. *Quinquina jaune.* — On prend un fragment de plusieurs écorces d'une même livraison, on en fait une poudre grossière dont on pèse 1 gramme que l'on achève de pulvériser finement; on délaye cette poudre dans 10 grammes d'eau distillée contenant 1 gramme d'acide sulfurique dilué au dixième; on laisse en contact pendant deux ou trois heures en ayant soin d'agiter souvent; au bout de ce temps, on ajoute 70 grammes d'eau distillée; on laisse encore en contact pendant quelques heures en prenant le soin d'agiter fréquemment la fiole qui contient le mélange; puis on laisse déposer et l'on filtre. Si le quinquina est de bonne qualité, l'iodure double de cadmium et de potassium, préparé en faisant dissoudre dans 50 grammes d'eau distillée 2^{gr},80 d'iodure de cadmium et 2^{gr},50 d'iodure de potassium, et versé en léger excès dans cette liqueur, doit y produire sur-le-champ un trouble abondant qui donne lieu, au bout de quelques heures, à un précipité assez volumineux. Si, au lieu de renfermer 30 à 35 grammes

d'alcaloïde par kilogramme, il n'en contenait que 10 ou 12 grammes ou une quantité moindre, le réactif n'y produirait aucun trouble ou tout au plus un léger louche. Il va sans dire qu'un semblable quinquina devra être rejeté.

Pour faire l'essai du quinquina gris, Loxa ou Huanuco et du quinquina rouge, on opère de la même manière.

Opium. — Pour faire l'essai de cette substance, on en prend $0^{gr},10$ que l'on réduit en poudre dans un mortier de verre, on délaye avec soin cette poudre dans 25 grammes d'eau distillée, on laisse en contact pendant une demi-heure en ayant soin d'agiter de temps en temps, puis on filtre. Dans les deux tiers de la liqueur, qui doit posséder une saveur amère marquée, on fait tomber quelques gouttes du soluté d'iodure double de cadmium et de potassium qui, si l'opium est de bonne qualité, y produisent un trouble abondant auquel succède bientôt un précipité floconneux, tandis que s'il ne contenait que 4 à 5 p. 100 d'alcaloïde ou une quantité au-dessous, ce réactif n'occasionnerait qu'un très-léger trouble dans la liqueur ou même ne produirait aucun phénomène apparent.

Le tiers du soluté réservé doit prendre, au contact d'une goutte de perchlorure de fer très-étendu, une couleur rouge manifeste, réaction qui caractérise l'acide méconique.

Il est bon de répéter cet essai sur de l'opium pris sur plusieurs pains d'une même livraison.

Sur quelques propriétés de l'acide salicylique; par M. Henri LAJOUX, pharmacien à Paris. — Depuis que M. Kolbe a rendu pratique la préparation de l'acide salicylique, les expériences sur cet acide-phénol se sont multipliées, et l'on peut déjà lui assigner une place importante dans la thérapeutique et dans l'industrie. M. Lajoux a été amené lui-même à faire quelques expériences sur ce produit. Il a d'abord reconnu que l'élimination de l'acide salycilique par les reins est plus rapide qu'on ne le pense communément. On peut constater, dit-il, sa présence dans l'urine une demi-heure après son absorption; les auteurs allemands fixent à deux heures le temps qui s'écoule entre l'absorption de l'acide salicylique et son apparition dans

ce liquide. La durée de son élimination est d'environ vingt heures.

On sait que les salicylates alcalins jouissent des propriétés antiseptiques de l'acide salicylique à un degré infiniment moindre.

M. Kolb a montré que l'acide salicylique, agité avec du sang récemment tiré de la veine, se transforme en salicylates alcalins. On ne doit donc pas attendre de cet acide, pris à l'intérieur, des effets bien énergiques, si l'on n'essaye pas de remédier à la formation des sels alcalins. Comme l'acide citrique déplace l'acide salicylique de ses combinaisons salines, M. Lajoux conseille, pour l'administration de ce dernier acide, l'emploi du sirop suivant : acide salicylique 2^{gr},50, sirop citrique 997^{gr},50. 20 grammes de ce sirop représentent 0^{gr}, 05 d'acide salicylique.

M. Lajoux a fait quelques expériences afin d'établir la dose *minima* d'acide salicylique à employer pour empêcher, pendant la saison d'été, la fermentation dans les sirops de groseilles, de cerises, de mûres, de capillaire, de gentiane, d'ipécacuanha composé. Il a trouvé que pour conserver ces sirops, il fallait une quantité d'acide salicylique égale au $\frac{1}{1,000}$ du poids du sucre contenu dans le sirop. Les sirops avaient été placés dans des verres à expériences simplement recouverts d'une feuille de papier ; la température moyenne du laboratoire était d'environ + 17°. Au bout de deux mois, ils étaient intacts, alors que les mêmes sirops, sans acide salicylique, mais placés dans les mêmes conditions, étaient complétement altérés.

Du suc de groseilles, conservé par le procédé d'Appert, a été additionné de $\frac{1}{10,000}$ d'acide salicylique et abandonné à lui-même pendant deux mois ; il était trouble au bout de ce temps, mais n'avait pas subi de fermentation ; son odeur et sa saveur étaient les mêmes qu'avant l'expérience.

J. Muller a remarqué que $\frac{2}{1,000}$ d'acide salicylique n'empêchent pas la formation des moisissures dans l'urine, qui cependant est encore acide et dépourvue de bactéries. D'après le même expérimentateur, une proportion moitié moindre d'acide phénique préserve l'urine, pendant le même temps, de

tout genre d'altération. Cependant on sait que l'acide salicylique paralyse bien plus énergiquement que l'acide phénique l'action de la levûre de bière, celle de la ptyaline, la transformation du glycogène du foie en sucre, la fermentation gastrique ; il empêche aussi la fermentation lactique, la fermentation sinapique, etc. L'acide salicylique agit donc, dans certains cas, plus énergiquement que l'acide phénique, mais dans d'autres, c'est au contraire l'acide phénique dont les effets l'emportent en intensité. Les expériences précédentes semblent, en effet, montrer que l'acide phénique agit plus spécialement sur les moisissures, et l'acide salicylique sur les fermentations. M. Lajoux pense qu'il serait curieux d'étudier l'action de ces deux corps sur la matière glaireuse, si bien étudiée par M. Ern. Baudrimont, sous le nom de corps *pseudo-organisé*, qui précède, dans les eaux de Vichy, la naissance des algues (*Oscillaria thermalis*), sous l'influence de la lumière et de l'oxygène de l'air. Ceux qui, avec M. Berthelot, ne voient pas dans la fermentation un phénomène corrélatif de la vie et du développement d'un être organisé, et ceux qui, avec M. Frémy, attribuent à des corps *hémi-organisés* la production de ces organismes qui caractérisent les *fermentations vraies* de M. Pasteur, peuvent trouver dans la différence d'action de l'acide salicylique sur les ferments et sur les moisissures un argument de plus pour leurs doctrines. Il n'est pas admissible, en effet, que les agents des fermentations soient des germes comparables à ceux des moisissures, car si les germes des premiers sont des spores, comme ceux des seconds, pourquoi l'acide salicylique tue-t-il les uns et ne fait-il éprouver qu'un simple retard au développement des autres ? Du reste, il faut remarquer que la plupart des expériences qui ont été faites sur la puissance antifermentescible de l'acide salicylique ont porté sur des *fermentations fausses* ou à *ferments solubles*.

M. Lajoux a reconnu aussi, comme MM. Millon et Laveran, que la salicine, par son passage à travers l'organisme, se transformait en acide salicylique. Si, comme on l'a avancé, dit M. Lajoux, l'acide salicylique possède une action fébrifuge, ce fait explique celle de la salicine.

Sur un alcaloïde du Pyrethrum carneum; par M. JOUSSET DE BELLESME.— On sait que la poudre de pyrèthre constitue à peu près la base de tous les insecticides employés actuellement. On avait cru bien à tort que le pyrèthre n'agissait que mécaniquement sur les insectes en obstruant leurs stigmates. M. Jousset a mis sous les yeux de la Société de biologie des blattes placées depuis dix heures dans différentes poudres inertes, poudre de feuilles sèches, de bois, etc., et fait remarquer qu'elles ne présentent aucun phénomène morbide. Comparativement, il en présente d'autres placées depuis une heure dans de la poudre de pyrèthre et qui sont déjà presque mortes. Elles offrent des phénomènes convulsifs très-nets. Si l'on traite préalablement cette poudre par l'alcool, elle perd ses propriétés insecticides, tandis que l'alcool est devenu toxique. M. Jousset combat l'opinion qui voudrait que le pyrèthre dût ses propriétés toxiques à l'huile essentielle qu'il renferme. Après l'avoir isolé, il a constaté son innocuité sur les insectes; mais ayant fait subir à la poudre de pyrèthre les divers traitements propres à isoler les alcaloïdes, il en a extrait un principe cristallisé qui jouit à un haut degré des propriétés toxiques de la plante. Ce serait, d'après M. Jousset, un alcaloïde dont il reste à étudier la composition et les propriétés chimiques.

(*J. des conn. méd.*)

Potion contre la coqueluche, par M. le Dr Henri ROGER.

Hydrate de chloral.	1 à 2 grammes.
Sirop de morphine.	15 —
Eau distillée de laitue.	80 —

Deux ou trois cuillerées à dessert par jour, aux enfants atteints de coqueluche.

(*Un. médic.*) T. G.

Note sur la présence de l'acide cyanhydrique dans les semences du néflier du Japon; par M. BALLAND, pharmacien-major.

Le néflier du Japon (*Bibacier*, *Eriobotrya Japonica*), importé en Algérie à la suite de notre colonisation, tend à se propager

de plus en plus tout le long du littoral. Il a le port d'un grand arbrisseau; ses feuilles sont persistantes; ses fleurs, réunies en bouquet, ont une odeur qui rappelle l'aubépine; ses fruits ont le volume d'une petite prune. Ils sont jaunes, ronds et gorgés d'un suc abondant; à l'intérieur, ils présentent rarement une, le plus souvent deux, quelquefois trois et même quatre semeuces.

On mange ces fruits en mai. Je les ai examinés à leur maturité complète; leur pulpe contient en moyenne 73 p. 100 de parenchyme et 24 de jus. L'acidité de ce suc est représentée par 0^{gr},289 p. 100 d'acide sulfurique monohydraté. Le sucre, avant l'intervention des acides s'y trouve dans la proportion de 5^{gr},87 p. 100; après l'action de l'acide chlorhydrique, cette proportion atteint 10^{gr},38 : il y aurait par suite à peu près autant de sucre réducteur que de sucre non réducteur.

Les semences, transformées par addition d'eau en pâte fluide ont fourni à la distillation un liquide lactescent, doué d'une forte odeur d'amande amère dans lequel il a été facile de caractériser très-nettement l'acide cyanhydrique. La moyenne des dosages que j'ai effectués volumétriquement par le procédé Buignet m'a donné pour 100 grammes de semences (valeur moyenne de 47 nèfles d'un poids de 345 grammes) 52 milligrammes d'acide cyanhydrique anhydre correspondant à 52 centigrammes d'acide médicinal. C'est la quantité d'acide cyanhydrique, contenue dans 100 grammes d'eau de laurier-cerise préparée d'après le Codex.

L'ingestion des semences du néflier du Japon serait donc loin d'être inoffensive.

Observations pratiques sur la préparation des sucs et des sirops acides;

par M. PÉRIER, pharmacien à Rouen.

La préparation des sucs et des sirops acides a depuis longtemps fixé l'attention des pharmacologistes, en raison de l'importance que ces produits occupent dans nos officines, et aussi

dans le but de les obtenir avec les propriétés organoleptiques qui les caractérisent le plus essentiellement.

Malgré les progrès qui ont été réalisés dans cette voie, je pense néanmoins que les procédés qu'on a employés jusqu'à ce jour sont encore susceptibles de modifications.

Le Codex de 1866 donne un procédé général de préparation des sucs acides, qui consiste à écraser les fruits, à soumettre immédiatement le magma à la presse, et à abandonner le suc ainsi obtenu à la fermentation.

Depuis longtemps déjà j'ai remarqué que lorsqu'au lieu de soumettre immédiatement à la presse les fruits écrasés, on les fait fermenter avec leurs enveloppes, on obtient des sucs plus colorés, plus aromatiques et d'une incontestable supériorité, Ces sucs sont moins sujets à s'altérer et, par conséquent, d'une plus longue conservation.

Mais pour arriver à ce résultat, il est un point essentiel sur lequel je ne saurais trop insister, c'est de bien observer la marche de la fermentation, en se conformant exactement aux indications qui vont suivre,

Je prendrai comme exemple de préparation des sucs acides le suc de cerises, qui est un des plus importants après le suc de groseilles. Pour le préparer, on prend de belles cerises rouges, on en ôte les *queues* et les *noyaux*, on écrase la pulpe entre les mains dans une terrine de grès, on descend la terrine à la cave, et on l'y laisse séjourner de seize à vingt-quatre heures, suivant la température, ou plutôt *jusqu'à ce qu'on voie apparaître à la surface de la masse une petite quantité de liquide nettement séparée*, ce qui a lieu dans un laps de temps assez court. C'est un signe certain que la fermentation est suffisamment avancée. On remonte alors le vase de la cave, on brasse la masse avec une spatule de bois, on la jette sur une toile et l'on soumet le résidu à la presse. Le suc ainsi obtenu est mis à filtrer sur un ou plusieurs filtres. La filtration se fait assez vite, et le suc acquiert pendant cette opération une magnifique couleur rouge brun foncé.

Dans les fruits colorés, on sait que les principes colorants et aromatiques résident surtout dans l'enveloppe la plus extérieure de ces fruits, c'est-à-dire dans celle qui est plus immé-

diatement en contact avec l'air et la lumière. Or, l'alcool formé pendant la fermentation dissout ces principes colorants et odorants qui passent ainsi en totalité dans le suc. Mais comme ces principes n'atteignent jamais, tant qu'ils sont emprisonnés dans les cellules végétales, l'intensité de couleur qu'ils sont susceptibles d'acquérir, c'est pendant la filtration, lorsqu'ils ont le contact direct de l'air, qu'ils absorbent l'oxygène, et prennent cette remarquable intensité de couleur.

On prépare de même, en prenant les précautions indiquées, les sucs de framboises, de fraises, de mûres, de berbéris, etc.

Le Codex prescrit d'ajouter aux cerises rouges un dixième de cerises noires. Cette addition a pour but de rehausser la couleur de ce suc, qui tend à prendre une teinte de *feuille morte* au bout de quelque temps de préparation. Par le procédé que j'indique, cette addition, qui en modifie un peu la saveur, n'est pas nécessaire.

Il n'y a rien à changer au *modus faciendi* du suc de groseilles.

Ces sucs peuvent être conservés par la méthode d'Appert, modifiée, mais il vaut mieux les transformer de suite en sirops.

Pour préparer ces sirops, on prend de 160 à 170 parties de sucre de canne pour 100 de sucs, suivant leur densité qui, en moyenne, est de 7° à 10° B. On met dans une bassine d'argent ou de cuivre rouge bien propre le sucre cassé par morceaux, on verse dessus le suc, on chauffe jusqu'à dissolution complète, on fait bouillir quelques instants pour bien dissiper le peu d'acide carbonique que le suc retenait en dissolution, et l'on passe.

Les sirops ainsi obtenus présentent une belle couleur et une saveur qui rappelle au plus haut degré celle des fruits dont ils proviennent, et sont, de plus, susceptibles d'une longue conservation ; c'est à peine si, au bout de plusieurs années, leur teinte s'est sensiblement affaiblie. Ils ne laissent d'ailleurs jamais déposer la moindre trace de glucose dans les bouteilles.

Baumé et beaucoup plus tard Guibourt ont conseillé de préparer le sirop de mûres en chauffant dans une bassine les mûres non encore en parfaite maturité avec leur poids de

sucre, et de cuire à 30° B.; on obtient en effet, par ce procédé, un sirop d'une couleur riche, représentant bien la saveur des mûres, mais qui, malheureusement, se conserve mal. Il vaut donc mieux, ainsi que l'observe Soubeiran, préparer le sirop de mûres avec le suc fermenté de ces fruits.

Les sirops de fruits acides sont susceptibles d'éprouver quelquefois un genre d'altération bien connu des pharmaciens et qui leur est fort préjudiciable, c'est celui de se prendre en masse dans les bouteilles au point d'en remplir la moitié ou les deux tiers de la capacité. C'est du glucose qui se dépose ainsi. En observant scrupuleusement les conditions de fermentation que j'indique, ce genre d'altération n'est pas à craindre.

On l'avait attribué tout d'abord à l'action exclusive de l'acide libre du suc sur le sucre, sous l'influence de la chaleur. Les expériences de M. Thinus semblaient confirmer cette manière de voir. Suivant lui, l'interversion commençait à 60° et était complète à 90°; aussi recommandait-il de ne chauffer les sirops acides qu'à 60°. Mais Guibourt et ensuite Buignet ont vu là une action plus complexe. Buignet n'hésite pas à attribuer la cause de cette altération des sirops acides à la présence d'une matière fermentescible contenue dans les sucs qui ont servi à les obtenir. Ce ferment, qu'on n'a pas encore isolé, agit avec beaucoup plus d'énergie que l'acide libre du suc, en déterminant dans les sirops un certain mouvement de fermentation, cause principale de cette interversion du sucre, qui se résume, du reste, à une simple hydratation.

Il n'est donc pas irrationnel d'admettre que, sous cette influence, le sucre de canne (*saccharose*) $C^{12}H^{11}O^{11}$ ne fixe les éléments d'un équivalent d'eau, et ne se change en glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$. Les ferments ne constituent-ils pas, en effet, de puissants agents de transformation pouvant rivaliser, dans certaines circonstances, avec les composés les plus énergiques de la chimie?

Ainsi, une longue expérience m'a démontré que, lorsque les sucs acides sont préparés avec des fruits trop mûrs, ou lorsque la température a varié pendant la fermentation, ou que celle-ci a duré trop longtemps, ces sucs sont troubles et d'une difficile

clarification. Une certaine quantité du ferment, qui s'était précipité d'abord, se redissout dans le liquide et lui donne la propriété de précipiter abondamment par l'alcool. Des sirops préparés avec ces sucs se prennent presque inévitablement en masse, si toutefois on n'a pas soin de détruire tout mouvement ultérieur de fermentation en les faisant bouillir, et encore n'y parvient-on pas toujours.

En résumé, en prenant des sucs fermentés à une basse température, suivant la méthode indiquée, bien clairs, de beau sucre, et faisant bouillir les sirops, on obtient de fort beaux produits, pouvant se conserver longtemps en bon état.

Désinfection des alcools mauvais goût; par M. PRUNIER, pharmacien de 1re classe, à Tonnerre.

Dans la rectification des flegmes de betteraves, on met de côté, comme trop infectes, les parties qui passent en premier et en dernier lieu. Le mélange de ces alcools contient donc les éthers, les aldéhydes, les acides et autres composés les plus volatils, en même temps que les huiles odorantes qui ne distillent qu'à la fin de l'opération.

Lorsqu'on veut désinfecter ces alcools, dits de *mauvais goût*, les réactifs ordinaires (charbon, huile, savon, alcalis caustiques, permanganates, bichromates, etc.), employés seuls, sont impuissants à les rendre propres, je ne dirai pas à tous les besoins, mais même à quelques usages restreints, tels que le chauffage, la préparation des vernis, des teintures ou solutions pour l'usage externe ou la médecine vétérinaire. Il faut alors avoir recours à l'emploi simultané ou successif des agents absorbants et des réactifs chimiques.

Le procédé que j'ai trouvé le plus simple et le plus pratique, celui auquel je me suis arrêté après avoir essayé tous les moyens cités dans les ouvrages spéciaux, repose sur les principes suivants :

1° Conversion des alcools, aldéhydes et acides infects en produits éthérés moins odorants et moins désagréables;

2° Fixation ou absorption des éthers et huiles essentielles odorantes, par le savon (procédé Kletsinski);

3° Concentration, par distillation sur la chaux vive, des liquides alcooliques soumis aux deux traitements précédents, et en même temps décomposition et saturation des éthers et acides formés par oxydation.

L'alcool mauvais goût sur lequel ont porté mes expériences marquait environ 78° centésimaux.

Voici la manière d'opérer que j'ai adoptée et que je recommande :

On additionne d'abord tout l'alcool à désinfecter de 10 grammes de bichromate de potasse et de 10 grammes d'acide sulfurique à 66° B. par litre, en agitant de temps à autre, et en laissant en contact cinq à six jours au moins, dans des bouteilles de verre. Au bout de ce temps, on ajoute 50 grammes de savon de Marseille râpé, par litre, et l'on agite jusqu'à disparition du savon.

L'alcool étant ainsi préparé, prenez-en le quart en volume (soit 9 litres sur 36), versez-le sur un douzième en poids (3 kilog.) de chaux grasse bien vive dans la cucurbite de l'alambic, et laissez le tout au repos jusqu'à ce que la chaux ait bien foisonné. Distillez alors à feu doux, en remplaçant chaque litre recueilli par un nouveau litre d'alcool préparé, et continuez ainsi tant que le degré de l'alcool reste à peu près constant (84° à 85°).

Lorsque le degré baisse, mettez à part les produits de la distillation, et remplacez chaque litre distillé par 1/2 litre d'eau, jusqu'à ce que le liquide ne passe plus que goutte à goutte.

Les dernières portions finissent par devenir infectes et peu riches en alcool. On peut encore en tirer parti en les traitant de nouveau, comme précédemment, par le bichromate de potasse, l'acide sulfurique et le savon, et les distillant une seconde fois sans chaux, mais seulement avec 10 grammes de carbonate de soude par litre, pour neutraliser l'excès d'acide sulfurique.

Ce procédé, qui résulte de la combinaison de plusieurs autres, déjà connus, entraîne peu de perte.

La substitution du permanganate au bichromate de potasse

donne encore de meilleurs résultats, à ce qu'il m'a semblé. Seulement l'opération est un peu plus dispendieuse.

On peut encore distiller l'alcool bichromaté-sulfurique sur la chaux vive, sans addition de savon. Le rendement est plus grand, mais le produit moins exempt d'odeur.

Il est souillé vers la fin, notamment par les alcools amylique et butylique, lesquels surnagent dans les dernières parties aqueuses sous forme de gouttelettes huileuses.

L'alcool purifié suivant le mode opératoire ci-dessus, comme, du reste, les alcools de betteraves bon goût les mieux rectifiés, précipite plus ou moins par le sous-acétate de plomb. Peut-être y aurait-il lieu, avant d'employer les oxydants et les absorbants, de procéder à une première distillation, après précipitation par l'extrait de Saturne et collage à l'albumine. C'est d'ailleurs un point sur lequel n'a porté aucune de mes expériences.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 5 JUILLET 1876.

Présidence de M. Marais.

La séance est ouverte à deux heures. Le procès-verbal est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend : un numéro du Bulletin de la Société royale de pharmacie; un numéro de *The Journal of materia medica;* un numéro de *Archiv der Pharmacie;* sept numéros du *Zeitschrift des Allgemeinen œsterreichischen Apotheker-Vereines ;* deux numéros de la Pharmacopée universelle, par M. Gille ; deux numéros de la Gazette médicale de Bordeaux ; un numéro de l'Art dentaire; un numéro du Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine; deux numéros du Journal de pharmacie de Lyon ; un Rapport sur le mémoire de M. Chateau, par M. Hérouard ; un numéro de l'Union pharmaceutique; un numéro du Bulletin commercial ; un numéro du Moniteur thérapeutique ; un numéro du Journal de pharmacie et de chimie ; une note biographique sur Auguste

Gaffard, par le Dr L. B.; une note intitulée : Plantes nouvelles de la flore de Normandie, par M. A. Malbranche; un essai sur les Rubus normands; le programme du Congrès international d'hygiène et de sauvetage, qui s'ouvrira à Bruxelles le 27 septembre; une lettre de l'Association des pharmaciens d'Amérique annonçant à la Société de pharmacie qu'un congrès aura lieu le 12 septembre à Philadelphie.

La correspondance manuscrite comprend : une lettre de M. Planchon et une lettre de M. Méhu, qui se présentent comme candidats pour la place de secrétaire général de la Société de pharmacie.

M. S. Martin offre pour le musée de l'École de pharmacie un échantillon de minerai aurifère qu'il a reçu du Pérou et un échantillon d'une résine récoltée dans l'Anatolie (Turquie d'Asie).

MM. Schaeuffele et Poggiale proposent à la Société, comme membre résidant, M. Marty, professeur au Val-de-Grâce. Cette demande est renvoyée à une commission composée de MM. Petit, Vincent et Lefranc, rapporteur.

La Société procède à l'élection du secrétaire général.

M. Planchon ayant obtenu la majorité des suffrages, est nommé secrétaire général.

M. le président met aux voix les conclusions du rapport de M. Vigier aîné, sur la candidature de M. Henri Mayet.

M. Henri Mayet est nommé membre résidant de la Société de pharmacie.

MM. Van de Vyvere et Tabosky sont nommés membres correspondants étrangers.

L'ordre du jour appelle l'examen du projet de règlement pour l'union scientifique des pharmaciens de France.

M. le président met aux voix chaque paragraphe de ce règlement.

A la suite d'une longue discussion à laquelle ont pris part plusieurs membres de la Société, tous les articles du règlement sont adoptés. (Voir p. 164.)

La séance est levée à cinq heures un quart.

SÉANCE ANNUELLE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS.

Considérations générales sur la distribution géographique des médicaments simples; par M. Planchon.

On nous reproche souvent, à nous Français, notre ignorance en géographie, et nous devons avouer que ce n'est pas sans quelque raison. Nous savons peu et nous savons mal dans ce domaine ; de récentes et dures expériences ne nous l'ont que trop cruellement démontré. Cependant, tout en reconnaissant notre faiblesse, nous ne devons pas oublier que depuis quelques années il se manifeste dans ce sens un véritable réveil. Des livres d'un talent incontestable s'efforcent de dissiper l'obscurité, et, fait significatif! ils prennent faveur dans le public. Nous n'oserions citer dans le nombre les *Voyages extraordinaires* de Jules Verne, bien que l'auteur de ces œuvres ingénieuses sache mêler à de curieux et piquants récits des descriptions fidèles et rigoureusement exactes des diverses régions du globe. On nous objecterait peut-être que la science n'ose s'y produire que parée et enveloppée des grâces de l'imagination, et que la popularité et la vogue de ces productions littéraires tient uniquement à l'intérêt de la fiction ; mais voici des ouvrages tels que *la Terre et les Hommes*, d'Élisée Reclus, où rien d'étranger à la science elle-même ne vient distraire l'attention du lecteur; où l'auteur n'emploie d'autre artifice que le charme d'un style à la fois correct, élégant et coloré et qui, par l'intérêt seul du sujet, trouve accès auprès d'un nombreux public. Puis des auteurs qui font autorité dans la science, M. Levasseur entre autres, traitent magistralement les questions de l'enseignement de la géographie, et, joignant l'exemple au précepte, ne dédaignent pas de composer des traités élémentaires pour former nos jeunes générations d'après de nouvelles méthodes. L'enseignement libre vient ajouter ses efforts à ceux de l'enseignement officiel. C'est ainsi que M. Georges Renaud, dans une série de séances, où il a appelé à son aide la ressource de projections photographiques, a su donner un intérêt tout nou-

veau à des études dont on n'avait pas jusqu'ici suffisamment saisi le côté vivant. Enfin la création de publications périodiques spécialement consacrées aux questions géographiques nous paraît un autre symptôme favorable de ce retour vers des sciences que nous avions trop longtemps négligées (1).

De l'ensemble de ce mouvement ressort un fait saillant. Le point de vue où se placent les auteurs s'est sensiblement modifié. La géographie politique, basée sur un élément contingent et mobile, variant avec les vicissitudes de la conquête, dominait autrefois l'étude de la géographie et en faisait un simple appendice de l'histoire. Aujourd'hui ce point de vue trop étroit est remis à sa véritable place; il se subordonne aux éléments essentiels et fondamentaux, aux éléments scientifiques sur lesquels s'établissent la géographie mathématique et surtout la géographie physique. Peindre dans leur véritable physionomie les régions naturelles du globe, en marquer les reliefs, montrer les lois d'après lesquelles se répandent les cours d'eau qui les arrosent; indiquer les productions de tout genre qu'elles renferment, et les ressources que les habitants peuvent en retirer pour le commerce ou l'industrie; rechercher l'influence que les barrières naturelles ont exercée sur la distribution des peuples, des plantes et des animaux : telles sont quelques-unes des principales préoccupations de la géographie; telles sont les questions dont un certain nombre ont déjà trouvé leur solution.

Ainsi étudiée, la géographie prend un nouvel intérêt : son cadre s'élargit considérablement, et ses rapports avec les autres sciences deviennent à la fois plus nombreux et plus intimes. Pour ne parler que du côté qui nous intéresse spécialement, on conçoit facilement quels avantages peut en retirer la matière médicale. Quand l'indication des produits utiles sera considérée comme un des éléments de l'étude géographique d'une contrée, l'histoire naturelle des médicaments s'enrichira de documents intéressants, et la distribution géographique des plantes médicinales sera à la fois mieux connue et moins sujette aux erreurs de toute sorte qui ont trop longtemps encombré la science. Déjà nous pouvons profiter des résultats acquis

(1) Citons particulièrement la *Revue géographique internationale* de M. Georges Renaud.

et, par une réciprocité toute naturelle, concourir de notre côté à l'œuvre commune en fournissant aux géographes un certain nombre de faits qui, par leur spécialité même, peuvent facilement leur échapper.

On sera peut-être étonné de nous entendre parler des nombreuses erreurs auxquelles ont été trop longtemps exposés les pharmacologistes dans la recherche de l'origine géographique des médicaments simples. Et cependant rien n'est plus vrai : il n'est pas nécessaire de remonter bien haut dans l'histoire de cette branche de nos connaissances pour s'en apercevoir. Chaque jour encore des faits, qui paraissaient bien avérés, sont trouvés inexacts, au grand étonnement de ceux qui les étudient.

L'ignorance et l'erreur en ces matières tiennent à diverses causes. La première est certainement la difficulté considérable qu'éprouvent trop souvent les voyageurs à pénétrer jusqu'aux localités mêmes qui produisent les substances. Et nous ne parlons pas seulement ici de ces régions reculées où la civilisation n'a pas encore étendu son influence. Non, au sein de populations sorties depuis longtemps de l'état de nature, il est des obstacles souvent pires que les instincts féroces et sauvages, qui barrent le chemin aux hommes de bonne volonté. Il est d'immenses pays, comme la Chine, par exemple, qui, à bien des égards, restent encore presque lettre close pour nous; il en est d'où une vigilance jalouse exclut systématiquement tous ceux qu'entraîne la curiosité de la science, et qui gardent pour eux le secret de médicaments importants. Et sans aller chercher des exemples aux extrémités de l'Asie orientale, ne trouve-t-on pas dans la région méditerranéenne, aux portes de notre Europe, une contrée que la science n'est parvenue à explorer que dans ces dernières années? On m'a souvent raconté l'histoire d'un botaniste allemand qui, pris du dégoût de cette terre, manifestait à un de ses amis la volonté d'en finir avec la vie. « Vous êtes las de vivre, très-bien, lui répondit ce dernier, homme de sens et d'esprit; mais il y a mille moyens de sortir de ce monde. Au lieu d'en finir par le suicide, je voudrais, à votre place, mourir en tâchant de me rendre utile. J'irais récolter des plantes dans un pays bien dangereux, où je courrais le risque de me faire tuer pour la science. » Le botaniste trouva l'avis excellent.

et il alla dans le Maroc faire un herbier si intéressant qu'il oublia complétement la préoccupation principale de son voyage et se reprit à la vie. Ce pays, où cet homme bizarre allait chercher la mort, a failli, il y a une dizaine d'années à peine, devenir funeste à l'un de nos explorateurs les plus habiles et les plus ardents. M. Balansa, muni cependant de toutes les autorisations nécessaires, était parti pour la région montagneuse d'où nous vient la gomme d'euphorbe; il allait à la recherche des curieuses plantes qui donnent ce produit, lorsqu'il apprit, d'avis certain, que des émissaires étaient envoyés contre lui. Il ne dut son salut qu'à la rapidité avec laquelle il revint dans la plaine, au milieu de populations où l'on n'osa ni le frapper ni l'inquiéter. Ce n'est qu'après plusieurs tentatives ainsi avortées que des explorateurs plus heureux, et entre autres M. Hooker, ont pu nous faire enfin connaître les localités de ces curieuses espèces.

Ces difficultés, dont nous pourrions citer bien d'autres exemples, expliquent l'ignorance dans laquelle nous sommes sur l'origine géographique de quelques-uns des médicaments. Mais, ce qui est à la fois plus curieux et plus grave, à côté de ces produits dont la provenance n'a pu nous être encore dévoilée, il en est beaucoup d'autres qui ont été et qui sont probablement encore l'objet de singulières méprises. Et ici nous devons signaler une cause d'erreur dont nous ne saurions assez nous méfier. Ce sont les dénominations géographiques qui accompagnent le nom d'un médicament : baume du Pérou, encens de l'Inde, semen-contra d'Alep, gomme arabique, scammonée de Montpellier, mousse de Corse, etc., etc., autant de noms de pays, autant d'indications erronées, au moins en ce qui concerne la véritable origine du produit.

Quelle est la raison de ces fausses indications? Parfois elle est évidente, et nous pouvons la signaler immédiatement. Dans la plupart des cas, en effet, les localités ainsi désignées ne sont que des lieux de passage, et c'est pour avoir oublié cette circonstance capitale qu'on a longtemps erré dans la détermination de la véritable origine des produits. Quelques exemples mettront ce fait en relief.

A l'époque de la domination espagnole dans l'Amérique

centrale et méridionale, le Pérou, où siégeait le vice-roi, était le lieu de passage obligé de toutes les productions coloniales. Même les contrées placées sur l'océan Atlantique, la Plata, par exemple, ne pouvaient envoyer leurs récoltes ou les rares produits de leur industrie qu'après les avoir présentés à Lima. Obligés de doubler le cap Horn et de remonter les côtes occidentales du continent américain, ces produits mettaient à peu près deux fois plus de temps pour arriver en Europe qu'ils ne l'auraient fait par le chemin direct; mais tels étaient les règlements, et il fallait les subir sans en discuter l'absurdité. Lima était le point de départ pour l'ancien monde de ces productions américaines, et bien des médicaments portaient ce nom, qui venaient cependant de l'intérieur des terres comme les quinquinas, qu'on appelait de Lima, ou même de régions très-éloignées, comme le baume que les pharmacologistes nomment maintenant de San Salvador, parce qu'il vient en effet de cette partie de l'Amérique centrale, mais que les pharmaciens continuent à appeler de l'ancien nom de baume du Pérou, et dont la plupart rattachent encore l'origine à ce pays, ainsi qu'on l'a fait pendant longtemps dans la science.

Les mêmes faits s'observent dans la région de l'océan Indien. Ce n'est pas qu'il y ait pour cette partie du monde aucun règlement comparable à celui des anciens dominateurs de l'Amérique espagnole, mais il y a là un centre commercial d'une telle importance qu'il attire à lui tous les produits de ces parages et les absorbe à son profit. Les Indes anglaises, avec leurs vastes comptoirs, sont les points vers lesquels convergent non-seulement les produits de l'archipel indien, mais ceux de Madagascar, de toute la côte orientale d'Afrique et de l'Arabie. Si le plus bel encens porte le nom d'*encens de l'Inde*, ce n'est pas, comme on l'a cru jusqu'à ces derniers temps, qu'il soit le produit d'une plante indienne; non, c'est parce que le commerce anglais va le choisir et le trier dans les récoltes de l'Arabie, des côtes occidentales de la mer Rouge et du golfe d'Aden, et qu'il nous rapporte ensuite des Indes en Europe cette sorte choisie et triée, laissant les qualités inférieures suivre d'autres voies sous le nom d'*encens d'Afrique*. De même la racine de Colombo, qui porte le nom de la capitale de

Ceylan, nous vient des rivages du Mozambique; le copal de Bombay, des mêmes régions africaineset de Madagascar.

Ce qu'était autrefois le Pérou pour l'Amérique, ce qu'est actuellement l'Inde anglaise pour l'océan Indien, la Russie tend à le devenir pour les régions centrales de l'Asie, et particulièrement pour la Tartarie indépendante, si sérieusement entamée par la puissance du czar. On sait ce qu'était la rhubarbe de Moscovie : une sorte de Chine choisie et triée en Sibérie. Le semen-contra tend à prendre le nom de semen-contra de Russie, après avoir été longtemps appelé semen-contra d'Alep, quoiqu'il ne vienne ni de Russie ni de la Syrie, et que la plante qui le donne ait été récemment découverte dans le Turkestan. Quant aux villes de Syrie ou d'Asie Mineure, Alep et Smyrne, nous ne saurions citer tous les produits qui portent leur nom et qui non-seulement ne viennent pas dans leurs environs, mais ne passent pas même nécessairement par ces localités. Les noms de scammonée d'Alep, scammonée de Smyrne, galles d'Alep, galles de Smyrne, ne sont vraiment plus des expressions géographiques; ils indiquent simplement des sortes supérieures ou inférieures de ces substances.

Il est des cas où la dénomination géographique n'a plus de rapport avec la localité qui fournit actuellement la substance, et ne désigne pas davantage un lieu de passage. Mais on arrive d'ordinaire à saisir cette relation en remontant dans le passé. On voit alors très-souvent que la récolte s'est déplacée et ne se fait plus dans les mêmes localités qu'autrefois. C'est ainsi que, d'après les récentes recherches, la mousse de Corse ne vient plus, même à Bastia, des côtes de cette île, mais bien des rivages de la Provence, et que la mousse d'Islande n'est plus récoltée dans les contrées septentrionales, mais provient exclusivement, de nos jours, des montagnes du centre de l'Europe, et particulièrement des Alpes de Berne et de Lucerne. Est-ce par une raison analogue que l'on désigne sous le nom de scammonée de Montpellier une préparation qui ne se fait nulle part aux environs de cette ville et qui, d'après M. Laval, arriverait d'Allemagne à Marseille pour être de là expédiée, sous ce nom, dans l'Amérique méridionale?

A mesure qu'on explore plus attentivement les régions peu

connues de notre globe, les incertitudes et les erreurs analogues à celles que nous venons de signaler tendent à diminuer, et l'on peut déjà se rendre un compte suffisant de la distribution de la plupart des plantes médicinales, et tirer de cette étude quelques considérations générales que nous croyons intéressant de résumer en quelques mots.

La première idée qui vienne à l'esprit du pharmacologiste dans l'étude de cette question est de se rapporter aux résultats qu'ont déjà obtenus les botanistes à la recherche de la distribution géographique des végétaux. La géographie botanique, cette science des de Humboldt et des de Candolle, poursuivie de nos jours par tant d'habiles explorateurs, nous démontre l'existence d'un certain nombre de régions naturelles, dont la délimitation précise présente peut-être des difficultés, mais qui sont cependant suffisamment caractérisées par un ensemble de végétation. Or, comme il est bien évident que nous ne trouverons les médicaments que là où croissent les plantes qui les produisent, nous devons nécessairement tenir grand compte de ce fonds de végétation. Mais nous nous exposerions à des mécomptes si nous croyions pouvoir calquer rigoureusement le mode de distribution des médicaments sur celui de la distribution de ces plantes. En effet, telle espèce végétale peut parfaitement réussir dans une localité déterminée, s'y multiplier très naturellement, être, en un mot, dans sa véritable station, et ne pas y donner cependant les produits qu'elle fournit ailleurs. Il n'est pas de région plus instructive à cet égard que celle de la Méditerranée.

Les côtes de cette mer intérieure présentent en effet, depuis l'Espagne jusqu'en Asie Mineure, depuis les rives méridionales de la France jusqu'en Algérie, de telles ressemblances de végétation que le voyageur même étranger à la botanique en est généralement frappé. Partout, dans les garrigues du Midi, comme dans les maquis de la Corse et dans les campagnes de Crète, les cistes y étalent leurs belles fleurs rosacées, rouges ou blanches; le Térébinthe y montre partout son feuillage d'un beau vert luisant et ses galles corniculées, demeures de nombreux pucerons; partout y domine le Lentisque, au port plus humble, au feuillage plus étroit. De petits bois de *Styrax officinalis*

se montrent dans quelques parties de la Provence, comme en Italie et dans l'Asie Mineure. D'autres plantes, depuis longtemps introduites par l'homme, prospèrent dans les parties de la région où elles ne sont pas indigènes : tel est, par exemple, l'olivier, si répandu soit à l'état de culture, soit à l'état spontané qu'on a souvent voulu caractériser la région par le nom même de cet arbre; tel encore le frêne à la manne, qui réussit très-bien dans le midi de la France, d'où il a disparu comme plante spontanée depuis la période quaternaire. Et cependant, malgré la présence de toutes ces plantes, nous ne récoltons nulle part dans notre Occident ni le mastic ni la térébenthine de Chio, dont l'exploitation paraît limitée à quelques îles de l'Archipel grec. Le styrax ne commence à donner quelque exsudation résineuse que dans une localité des environs de Rome, et ne se montre en pleine production que dans l'Orient; la manne ne découle du frêne qu'en Sicile et en Calabre; la gomme-résine d'olivier, riche en olivile dans les mêmes parties de l'Italie, ne nous a donné aux environs de Montpellier qu'un suc insignifiant et sans aucune valeur. Il serait possible qu'on pût retirer quelque peu de laudanum du feuillage des cistes qui, dans les belles journées de l'été, embaument de leur odeur balsamique les campagnes du Midi; mais on n'a jamais pu extraire de l'opopanax, qui croît cependant dans la France méridionale, rien de comparable à la gomme-résine qui, dans l'Asie Mineure, découle en belles larmes des plantes de la même espèce. Ces exemples suffisent, je pense, pour montrer qu'il peut exister dans une même région naturelle des différences climatériques qui, sans arrêter le développement d'une plante et l'empêcher de croître et de vivre normalement, peuvent cependant exercer sur elle une influence assez marquée pour modifier ou même arrêter complétement la production des substances médicamenteuses qu'elle peut fournir. N'est-ce pas, pour le dire en passant, une grande présomption en faveur de l'idée que les plantes employées en nature comme médicaments doivent avoir aussi, suivant les pays, une activité très-sensiblement différente?

L'homme n'intervient nullement dans les circonstances que nous venons de signaler; il reste impuissant vis-à-vis des forces

de la nature. Ce n'est pas à dire cependant qu'il ne puisse jouer un rôle d'une importance considérable dans la distribution géographique des plantes médicinales. Partout où il trouve des conditions climatériques favorables, il peut répandre par la culture des espèces utiles et enrichir ainsi les régions qu'il habite de nouvelles productions. On sait quelles modifications profondes il peut imprimer à l'aspect d'une contrée : là où s'étendait jadis la maigre végétation des garrigues, s'étale maintenant, dans le midi de la France, la verdure de la vigne ; ailleurs les céréales, avec les plantes qui les suivent dans leurs migrations, les coquelicots et les bluets, ont remplacé les forêts ou les bois ; dans les Landes, le sable des dunes a été fixé par le pin de Bordeaux, qui récompense par l'exploitation de ses térébenthines le travail intelligent de l'homme.

Ces faits sont connus de tout le monde, et nous ne nous y arrêterions pas davantage, si nous ne voulions montrer l'importance particulière que prennent les résultats de la culture dans les régions tropicales. Nulle part, en effet, l'homme ne trouve dans son rôle de dissémination des espèces, des conditions plus favorables que dans ces contrées. Il semble que sous ces latitudes, les conditions climatériques générales dominent les influences locales, beaucoup plus évidentes dans les régions tempérées. Là où l'eau manque à ces zones torrides, s'étend l'uniformité du désert ; mais partout où une source vient se faire jour à la surface, s'offre une terre féconde, prête, en général, à recevoir et à faire fructifier les plantes des mêmes latitudes qu'on voudra lui confier. Aussi, depuis la découverte de l'Amérique, que d'échanges de produits entre les parties chaudes de l'ancien et du nouveau monde ! Parti de l'Éthiopie, le Caféier s'est successivement établi en Arabie, à Bourbon, aux Antilles et dans les contrées de l'Amérique du Sud ; on sait comment le Giroflier, arraché à la jalouse vigilance des Hollandais, a été enlevé des îles de l'archipel Indien pour se répandre dans les principales régions tropicales du globe. Le Cannelier de Ceylan donne des produits à Java, à Cayenne et au Brésil ; la Canne à sucre est peut-être plus exploitée en Amérique et à Bourbon que dans les Indes, son pays d'origine ; les nègres de la Guinée ont transporté avec eux

une de leurs plantes favorites, la Graine de paradis, et l'ont introduite dans les colonies anglaises de la Guyane; les Aloès des côtes orientales d'Afrique donnent maintenant leur suc à Java, et dans les Barbades une sorte commerciale estimée. Et que d'autres plantes nous aurions à ajouter à cette liste ! D'autre part, les Arow-root des Antilles sont devenus des plantes indiennes, les fruits de l'Avocatier (*Persea gratissima*), des Goyaviers (*Psidium*) sont cueillis dans toutes les contrées chaudes, si bien que si les documents historiques ne venaient établir d'une manière positive l'origine première de tous ces produits, on serait souvent très-embarrassé pour déterminer leur véritable point de départ. Les régions tropicales forment donc une vaste zone naturelle dans laquelle l'homme, rapprochant les distances de continent à continent, a répandu à profusion les produits de première importance.

En parlant des régions équatoriales, nous avons fait allusion aux parties basses et chaudes de ces contrées. Si nous remontons sur les flancs des hautes montagnes de ces latitudes, nous voyons le climat se tempérer et les influences locales reprendre leur action. Il devient par suite plus difficile de retrouver des conditions favorables à une espèce déterminée dans des parties de la même zone où elle ne vient pas spontanément, et la culture des plantes de ces hauteurs demande à la fois plus de soins et plus d'étude. L'homme est arrivé cependant, même dans ces conditions défavorables, à multiplier, loin de leur pays d'origine, des espèces d'une importance capitale. Nous n'en citerons qu'un exemple, mais dont le haut intérêt n'échappera à personne : c'est l'établissement à Java et dans les Indes orientales des arbres à quinquina. Les Hollandais et les Anglais, à force de soins et de persévérance, ont su s'ouvrir ainsi dans ces colonies une source de richesse, et ils ont rendu en même temps un immense service à l'humanité en mettant à la portée de tous une inépuisable provision d'un médicament qui, dans les Cordillères des Andes, devenait toujours plus rare et aurait même fini par manquer à notre thérapeutique.

Les résultats de ces introductions ne sauraient être indifférents au botaniste dans ses recherches sur la distribution géographique des végétaux; mais il est facile de comprendre

qu'elles intéressent bien plus encore le pharmacologiste. Une plante n'est ainsi transplantée, au prix d'efforts considérables, que parce qu'elle peut donner des produits utiles ; et parmi ces produits il en est bien peu qui, de près ou de loin, ne se rapportent à la matière médicale. Aussi devons-nous y attacher une grande importance et, dans le catalogue des richesses d'une contrée, tenir grand compte de ces acquisitions nouvelles.

Il est une autre considération que nous ne saurions négliger, si nous voulons nous expliquer l'importance considérable de certaines régions au point de vue de la pharmacologie : ce sont les états de civilisation et de culture médicale par lesquels sont passés les peuples qui ont habité le pays. Comparez par exemple le nombre de médicaments que nous a fourni jusqu'ici l'Australie à celui que nous a donné la région de la Méditerranée. D'une part nous ne comptons guère que les produits des *Eucalyptus*, et encore ont-ils été introduits tout récemment dans la thérapeutique ; de l'autre, une foule de plantes qui forment le fond de nos pharmacopées européennes. Est-ce à dire que l'Australie soit réellement aussi pauvre en espèces utiles, et que notre région méditerranéenne ait le privilége de concentrer dans ses limites le plus grand nombre de médicaments ? Évidemment non ; mais l'Australie est un pays neuf, où la science médicale commence à peine à expérimenter. La Grèce, au contraire, et les contrées qui l'avoisinent, ont été le berceau de la médecine ; et depuis Hippocrate, même depuis Homère, des écrits célèbres nous ont transmis dans ces contrées l'expérience des siècles. La région méditerranéenne n'a d'ailleurs cessé d'être explorée : après les médecins grecs, les Arabes ; puis, les auteurs de la Renaissance, poursuivant avec un soin minutieux les moindres traces de la science antique, expérimentant d'ailleurs eux-mêmes avec une habileté et une méthode que nous sommes trop portés à oublier de nos jours ; et ainsi jusqu'à notre époque, le champ d'études s'étendant toujours plus de l'Orient jusqu'à nos régions occidentales et septentrionales, de telle sorte qu'il est bien peu de plantes de la Grèce, puis de la région méditerranéenne, enfin de l'Europe entière, qui n'ait été soumise à quelque expérience et qui n'ait été classée plus ou moins dans le cadre des médicaments. Les

plus innocentes ont souvent leur histoire médicale ou, à défaut d'histoire, leur légende : témoin l'humble Verveine des bords de nos chemins, dont l'efficacité est certainement plus que douteuse, et qui était cependant jadis l'herbe sacrée, l'herbe des sortiléges. Il est bien évident qu'il existe dans les régions tropicales du globe, dans les forêts vierges de l'Amérique, par exemple, des espèces autrement énergiques que celles de nos pays européens. Des poisons violents, des toniques et des stimulants dont nos plantes indigènes sont loin d'approcher, sont répandus à profusion au milieu de cette végétation exubérante ; il y a là une mine féconde où la médecine pourra puiser bien des ressources, quand les savants de ces contrées éloignées auront su les soumettre à une expérimentation régulière, ou quand notre thérapeutique, revenant de sa trop vive réaction contre la polypharmacie, voudra reprendre l'étude attentive et patiente des ressources que peut lui fournir le règne végétal. L'Inde anglaise, les États-Unis, la Chine, sont, en dehors de l'Europe, les pays qui présentent déjà un ensemble de médicaments bien étudiés. Le Brésil, les républiques espagnoles de l'Amérique entrent dans la voie de ces études ; mais il faudra probablement bien du temps encore pour qu'elles offrent à la matière médicale un nombre de médicaments en rapport avec la richesse considérable de leur flore.

Les considérations qui précèdent peuvent s'appliquer à toutes les régions naturelles. Indiquer brièvement, dans un résumé historique, les recherches dont les plantes médicinales ont été l'objet ; caractériser l'ensemble de la végétation en nous fondant sur les données de la géographie botanique ; rechercher en même temps l'action que les influences locales peuvent exercer sur les diverses espèces pour la production des médicaments ; mentionner à côté des produits spontanés les richesses nouvelles introduites par la culture : tel nous paraît être le programme à remplir pour chacune des régions naturelles du globe ; tel est du moins le but que nous nous efforcerons d'atteindre dans une série de communications ultérieures.

Rapport sur un projet d'union scientifique entre les pharmaciens de la France, au nom d'une commission composée de MM. Bussy, Coulier, Desnoix, Duquesnel, Gobley, Grassi, Lefranc, Marais, Petit, Poggiale, Vigier (Ferdinand) *et Wurtz* (Frédéric); par M. Gobley, rapporteur.

Vous savez, Messieurs, dans quelle circonstance s'est produit le projet d'une union scientifique entre les pharmaciens de la France.

Dans la séance annuelle de notre Société, au mois d'avril dernier, notre bien-aimé maître, M. Bussy, a développé devant vous les idées qu'il avait conçues depuis longtemps pour réunir par des liens scientifiques les travailleurs de notre profession.

Les pharmaciens ne sont pas tous assez absorbés par les soins de leur officine pour que ceux qui sont animés du désir de concourir au perfectionnement de notre art et aux progrès des sciences qui lui servent de base, ne puissent donner quelque temps aux études scientifiques: et puis, comme l'a fort bien dit M. Bussy, beaucoup de nos confrères, en dehors de l'exercice actif de la profession, dans les loisirs de la retraite, dans l'enseignement de nos écoles, dans le service des hôpitaux tant civils que militaires, ont conservé le goût de la science pure et le désir de la cultiver.

Ce sont ces éléments de travail et de progrès que la commission désire réunir et mettre en œuvre, en vous demandant d'adopter la proposition qui vous a été faite par notre savant président honoraire, et qui a reçu de vous un si sympathique accueil.

Les pharmaciens, en province surtout, ne peuvent occuper dignement la position à laquelle ils ont droit qu'en se tenant au courant des sciences afférentes à l'art pharmaceutique. Ce n'est pas seulement dans l'intérêt de leur officine, mais dans l'intérêt de leur considération auprès des médecins, auprès des tribunaux, dans les conseils d'hygiène, dans les sociétés d'agriculture et dans les diverses fonctions auxquelles ils peuvent être appelés.

Je vous demande pardon, Messieurs, d'être entré dans ces quelques considérations après l'exposé si bien fait et si entraînant que vous a présenté M. Bussy; mais j'arrive à la partie la plus importante de notre mission, celle de vous entretenir des travaux de la commission que vous avez nommée, et de vous donner connaissance du projet de règlement qu'elle soumet à vos délibérations. Nous n'avons pas la prétention d'avoir fait une œuvre parfaite, et nous recevrons avec reconnaissance les observations que vous voudrez bien nous présenter.

L'idée d'une union scientifique entre les pharmaciens de la France sera-t-elle accueillie en dehors de cette enceinte aussi bien qu'elle l'a été par vous? Nous l'espérons.

La cause la plus puissante du progrès ne consiste-t-elle pas, en effet, dans la communication fréquente et rapide des idées? Des résultats utiles pour notre profession, ne doivent-ils pas sortir de cet échange, de cette mise en commun des idées et des travaux? Forcés le plus souvent à vivre isolés les uns des autres, les pharmaciens, en venant au milieu de nous, dans cette école où la plupart ont fait leurs études, y trouveront une sympathie confraternelle et affectueuse, et s'en retourneront chez eux avec un désir plus ardent de contribuer de nouveau à faire progresser notre art et les sciences qui en constituent la base.

La commission s'est demandé s'il ne fallait pas remplacer, dans le titre, les mots *Union scientifique* par ceux *Union scientifique* et *professionnelle.*

Ceux d'entre nous qui ont assisté à ces congrès que la guerre de 1870 a interrompus, peuvent se rappeler que, pour ces réunions, des questions professionnelles étaient mises à l'étude longtemps à l'avance. Les délégués des sociétés de pharmacie arrivaient avec des conclusions qui ne s'accordaient pas toujours entre elles: de là des discussions qui en général n'ont pas abouti. Ces matériaux accumulés pendant une quinzaine d'années seront cependant très-précieux à consulter un jour; aussi devons-nous de grands remercîments à ceux de nos confrères qui ont accompli cette tâche avec tant de persistance et de dévouement. Une société, sœur, du reste, la Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine, s'est mise sur le véri-

table terrain des intérêts professionnels. Elle a entrepris la tâche délicate et difficile de faire rendre aux pharmaciens les droits que la loi n'accorde qu'à eux. Disons de suite que nos confrères s'en acquittent avec un zèle, une activité et un dévouement dignes de tous nos éloges. Qu'ils en reçoivent ici nos remerciments bien sincères et nos félicitations!

D'après ces considérations, la commission a pensé que l'association nouvelle ne devait se placer que sur le terrain pacifique de la science, et c'est pour cela qu'elle vous propose de lui conserver le titre que son auteur lui a donné : *Union scientifique des pharmaciens de France.*

L'article 1er et l'article 2 du projet de règlement sont la conséquence de ces deux premières questions. Il est créé, disent-ils, une association sous le nom d'Union scientifique des pharmaciens de France, laquelle a pour but le perfectionnement de la pharmacie et le progrès des sciences qui lui sont afférentes. Elle s'occupera exclusivement de questions scientifiques.

L'article 3 indique que la session aura lieu, tous les ans, à Paris, dans le courant du mois d'avril. Aucune ville, en effet, n'offre plus d'attrait que Paris. Quelque éloigné que l'on en soit, on a toujours le besoin ou le désir d'y venir; aussi n'avons-nous pas à insister sur les avantages que cette ville présente comme lieu de réunion.

La commission a pensé que le mois d'avril était l'époque la plus favorable pour que nos confrères de province puissent disposer de quelques jours de liberté. Du reste, vous avez déjà décidé que la séance annuelle de notre Société aurait lieu à l'avenir vers cette époque. Les deux réunions se confondraient en une seule.

Ce même article 3 porte encore que le président de la Société de pharmacie installera l'assemblée, à titre provisoire bien entendu, pour se retirer dès que celle-ci aura choisi son président et ses vice-présidents.

Après toute session d'une société savante, il reste encore, comme vous le savez, beaucoup à faire. Ne faut-il pas mettre au net la rédaction des procès-verbaux, surveiller l'impression du fascicule qui renferme les procès-verbaux et les travaux dont l'impression a été votée? Ceux qui restent sur le lieu de la

réunion peuvent seuls vraiment accomplir cette tâche toute de dévouement. La commission a pensé qu'elle ne pouvait faire mieux que de la confier aux secrétaires et à l'archiviste de la Société de pharmacie. Il en est de même pour le trésorier. Elle vous propose donc d'admettre que les secrétaires, l'archiviste et le trésorier de la Société de pharmacie rempliront les mêmes fonctions auprès de l'Union.

Il est bien entendu que le droit est réservé à l'assemblée de nommer des secrétaires adjoints, si les besoins l'exigeaient.

Dans l'intervalle des sessions, il y aura un travail important à faire. Il faudra donner aux affaires de l'Union la suite qu'elles comportent, veiller à l'exécution des décisions de l'assemblée, correspondre avec les membres de l'Union. La commission a cru que cette mission pourrait, avec un très-grand avantage, être donnée au bureau de la Société de pharmacie qui constituerait alors le bureau permanent de l'Union. Tel est le but de l'article 4 du projet de règlement.

La commission avait aussi à se préoccuper des formalités à remplir pour faire partie de l'Union. Elle a pensé que les candidats devaient adresser une demande au président du bureau permanent de l'Union, laquelle serait accompagnée des titres du candidat et appuyée par deux membres de l'association. Cette demande devra être examinée par une commission de cinq membres élus en assemblée générale, et l'admission ne sera définitive qu'après avoir été sanctionnée par la majorité de cette assemblée.

Pour les membres de la Société de pharmacie, devaient-ils être astreints à des formalités auxquelles ils se sont déjà soumis? Votre commission ne l'a pas pensé. Elle vous propose d'admettre que les membres de la Société de pharmacie, à quelque titre qu'ils lui appartiennent, membres titulaires, membres honoraires, associés et correspondants nationaux, en seront exempts, et qu'ils n'auront qu'à manifester le désir de faire partie de l'Union.

La commission s'est vivement préoccupée aussi de la manière dont les choses devaient se passer jusqu'à la réunion de la première assemblée qui devra procéder à la nomination de cette commission de cinq membres dont nous venons de parler.

Elle demande que le bureau permanent de l'Union (le bureau de la Société de pharmacie) en remplisse les fonctions et que les admissions sur lesquelles il aura prononcé soient soumises à la sanction de cette assemblée. Il faut que l'Union scientifique puisse recevoir des adhésions aussitôt que le règlement aura été approuvé par vous. Notre trésorier pourrait alors recevoir les cotisations dont il rendra compte à cette même réunion.

Pour donner aux travaux de l'Union la publicité qu'ils méritent, la commission a été d'avis qu'il serait utile de publier, tous les ans, un fascicule qui contiendrait les procès-verbaux des séances et les mémoires dont l'impression aurait été ordonnée par le congrès. Elle croit aussi que des récompenses devront être décernées aux travaux qui en auront été jugés dignes. Ces récompenses n'auront pas une grande valeur matérielle, mais elles en acquerront étant décernées par les maîtres de la profession. Ces propositions sont mentionnées dans le projet de règlement qui va vous être soumis.

Pour satisfaire à ces dépenses, nous pensons qu'une cotisation de 10 francs sera suffisante, et nous vous demandons de la voter.

Il est bien entendu qu'un compte détaillé des recettes et des dépenses sera présenté, chaque année, en assemblée générale.

Telles sont, Messieurs, les considérations auxquelles s'est arrêtée votre commission, et qui l'ont portée à vous présenter sur la proposition qui vous a été faite par notre éminent président honoraire, M. Bussy, le projet de règlement suivant.

RÈGLEMENT POUR L'UNION SCIENTIFIQUE DES PHARMACIENS DE FRANCE,

APPROUVÉ PAR LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE

DANS SA SÉANCE DU 5 JUILLET 1876.

Art. 1er. — Il est créé à Paris une association sous le nom d'*Union scientifique des pharmaciens de France.*

Elle a pour but le perfectionnement de la pharmacie et le progrès des sciences qui lui sont afférentes.

Art. 2. — L'Union s'occupera exclusivement de questions scientifiques.

Art. 3. — L'Union aura, chaque année, dans le courant du mois d'avril, une assemblée générale à Paris.

L'assemblée sera convoquée et installée, à titre provisoire, par le président de la Société de pharmacie de Paris. Elle procédera immédiatement à la nomination de son président et de deux vice-présidents qui seront pris parmi les membres présents et élus à la majorité des suffrages.

Les secrétaires, le trésorier et l'archiviste de la Société de pharmacie rempliront les mêmes fonctions auprès de l'Union et constitueront, avec le président et les vice-présidents nommés, le bureau de l'assemblée pour toutes les séances qui pourraient avoir lieu pendant la session.

Des secrétaires adjoints pourront être élus si les besoins l'exigent.

Art. 4. — Dans l'intervalle des sessions, le bureau de la Société de pharmacie constituera le bureau permanent de l'Union. Il donnera aux affaires de l'Union la suite qu'elles comportent; il veillera à l'exécution des décisions de l'assemblée et à l'impression des travaux dont la publication aura été votée. Il correspondra avec les membres de l'Union.

Art. 5. — Pour être reçu membre de l'Union scientifique, les candidats devront adresser une demande au président du bureau permanent de l'Union. Cette demande devra être accompagnée des titres du candidat et appuyée par deux membres de l'Union.

La demande sera renvoyée à l'examen d'une commission de cinq membres élus en assemblée générale. Cette commission aura son siége à Paris. Sur le rapport de l'un de ses membres, elle prononcera l'admission provisoire ou le rejet de la demande.

L'admission provisoire sera soumise à l'assemblée générale et ne deviendra définitive qu'après avoir été sanctionnée par la majorité des suffrages.

Sont exempts de ces formalités les membres titulaires, les membres honoraires, les associés et les correspondants natio-

naux de la Société de pharmacie de Paris. Ils feront partie de droit de l'Union, sur leur demande.

Art. 6. — Jusqu'à la réunion de la première assemblée qui devra procéder à la nomination de la commission désignée dans le paragraphe précédent, le bureau permanent de l'Union en remplira les fonctions; les admissions sur lesquelles il aurait prononcé seront soumises à la sanction de cette première assemblée.

Art. 7. — Il sera distribué, chaque année, aux membres de l'Union, un fascicule contenant les procès-verbaux des séances et les mémoires ou travaux dont l'impression aura été ordonnée.

Art. 8. — Il sera pourvu aux frais de l'Union par une cotisation annuelle de 10 francs payés par chaque membre de l'association dans le courant du mois de janvier.

Art. 9. — Il sera présenté, chaque année, en assemblée générale, un compte détaillé des recettes et des dépenses de l'Union.

Art. 10. — L'Union scientifique pourra décerner des récompenses aux auteurs des travaux qui en auront été jugés dignes.

REVUE MÉDICALE.

Des moyens physico-chimiques propres à déceler la présence du sucre dans le sang; par M. Cl. BERNARD.

Le sucre qui se rencontre normalement dans le sang de l'homme et des animaux est le même que celui qui se trouve dans l'urine des diabétiques. Il se range parmi les sucres de la seconde espèce, les glycoses; il dévie à droite le plan de polarisation; il subit la fermentation alcoolique sous l'influence de la levûre de bière, réduit les sels de cuivre dissous dans la potasse, se colore en jaune ou en brun par l'ébullition avec les alcalis. On peut encore concentrer la matière sucrée ou la précipiter de sa solution alcoolique au moyen de l'éther, et obtenir ainsi le sucre du sang en nature,

Tous les caractères chimiques précédemment énumérés doi-

vent se trouver réunis pour que la démonstration de la présence du sucre soit complète. Une seule réaction ne saurait suffire pour caractériser un principe immédiat, ainsi que le faisait remarquer notre illustre doyen, M. Chevreul, dans une de nos dernières séances. La réduction des sels de cuivre, par exemple, dissous dans la potasse (liqueur de Barreswil) ou dans la soude (liqueur de Fehling), est un caractère très-précieux à cause de sa grande sensibilité; mais, si l'on se contentait de cette réaction empirique, sans l'entourer des plus grandes précautions, on pourrait, dans certains cas, être embarrassé ou même induit en erreur.

Pour démontrer la présence du sucre dans le sang, il n'est pas possible, on le comprend, d'en constater directement les caractères physico-chimiques. Pour procéder avec certitude, il faut d'abord dégager la substance sucrée des matières albumineuses du liquide sanguin. Pour cela plusieurs moyens ont été mis en usage : 1° On coagule le sang par l'eau bouillante ou par la vapeur d'eau surchauffée, on concentre et l'on décolore ensuite le liquide. 2° On coagule le sang par une quantité suffisante d'alcool : la solution alcoolique est évaporée, puis reprise par l'eau et décolorée. 3° J'ai proposé la coagulation et la décoloration du sang par les sels et particulièrement par le sulfate de soude.

A l'aide de tous ces moyens on peut obtenir, comme on le voit, la matière du sang contenue tantôt dans une dissolution aqueuse, tantôt dans une dissolution alcoolique, tantôt dans une dissolution saline. Je n'ai pas l'intention d'examiner ici l'emploi de chaque procédé en détail et suivant tous les cas : il me suffira de rapporter trois exemples pour montrer que chacune des trois méthodes précédemment indiquées permet de constater tous les caractères du sucre dans le sang.

Première expérience : *Coagulation du sang par la vapeur d'eau surchauffée.* — Sur un chien de très-forte taille, nourri de viande et en pleine digestion, on aspira, à l'aide d'une sonde, du sang veineux que l'on jetait immédiatement dans un vase cylindrique de grès au fond duquel arrivait sous pression un jet de vapeur d'eau surchauffée destiné à crisper et à coaguler instantanément les matières albumineuses sanguines. On

traita de cette manière 420 grammes de sang et l'on soumit le caillot bouillant à une petite presse pour en extraire le liquide renfermant le sucre. On obtint ainsi 250 centimètres cubes d'un liquide rougeâtre qui, traité à chaud par le noir animal, donna une liqueur limpide incolore. Cette liqueur réduisait abondamment le liquide de Fehling; examinée au saccharimètre à pénombre de Laurent, elle déviait à droite le plan de polarisation d'une manière très-nette (elle donnait 1°,25, ce qui équivaut à 2gr,98 de glycose pour 1,000). On concentra ensuite le liquide sous le vide d'une trompe, et l'on constata qu'à mesure de sa concentration les caractères de réduction aux réactifs cuivriques et de déviation au saccharimètre allaient en augmentant d'intensité. On continua l'évaporation jusqu'à siccité, puis on reprit à plusieurs fois le résidu par de l'alcool à 40° pour dissoudre toute la matière sucrée qu'il renfermait, puis on évapora à son tour la solution alcoolique. Il en résulta une matière extractive jaunâtre dans laquelle on retrouvait toutes les réactions du sucre (glycose), sauf le caractère organoleptique sucré, qui était masqué par la saveur salée due aux sels et particulièrement aux chlorures que renfermait l'extrait.

En reprenant ces sortes d'extraits par de l'alcool de plus en plus concentré, on finit, si l'on a une assez grande quantité de matière, par obtenir dans le produit final une substance concrète, attirant l'humidité de l'air, devenant comme sirupeuse et accusant assez nettement la saveur sucrée.

Deuxième expérience : *Coagulation du sang par l'alcool.* — Sur un chien de forte taille, nourri avec de la viande et en digestion, on retira 760 grammes de sang veineux à l'aide d'une sonde introduite jusque dans la veine cave. On le jeta immédiatement dans trois fois son volume d'alcool à 40°. On passa ensuite le tout à travers une flanelle et l'on obtint un liquide alcoolique limpide, mais légèrement rosé. On l'acidula par quelques gouttes d'acide acétique et on le fit évaporer jusqu'à siccité sous le vide de la trompe. On divisa le résidu évaporé en deux parties : l'une fut reprise par l'eau, décolorée par le noir animal; on y constata au saccharimètre la déviation à droite du plan de polarisation, la réduction des sels de cuivre, ainsi

que la fermentation alcoolique. L'autre partie fut reprise par l'alcool à 40°. En versant dans ce liquide quelques gouttes d'une solution alcoolique de potasse, il se forma un précipité nuageux qui donna les caractères du sucrate de potasse. En y ajoutant de l'éther sulfurique en excès, on précipita le sucre qui, par le repos, tomba au fond, tandis que les matières salines cristallisèrent sur les parois de l'éprouvette.

TROISIÈME EXPÉRIENCE : *Coagulation du sang par le sulfate de soude.* — Sur un chien nourri de viande depuis plusieurs jours, mais à jeun depuis la veille, pesant 21 kilogrammes, j'ai retiré par l'artère crurale 700 grammes de sang qu'on fit cuire immédiatement avec 700 grammes de sulfate de soude en petits cristaux; on soumit ensuite le sang cuit à la presse et l'on obtint 705 centimètres cubes de liquide parfaitement limpide et incolore. On laissa refroidir jusqu'au lendemain; une abondante cristallisation s'y était formée, ce qui permit de décanter les eaux mères. Après avoir constaté qu'elles réduisaient le liquide de Fehling, on les examina au saccharimètre; on trouva une déviation à droite très-nette du plan de polarisation, qui correspondait à l'instrument à 1 gramme ou 1gr,5 environ de sucre pour 1,000.

Le liquide étant suffisamment concentré, nous y ajoutâmes de la levûre de bière, et nous constatâmes que la solution saturée de sulfate de soude n'empêchait pas la fermentation alcoolique de se manifester.

D'autres sels de soude, tels que le chlorure, l'hyposulfite, l'acétate, le tartrate, pourraient aussi être employés pour coaguler le sang. Toutefois c'est le sulfate de soude auquel j'accorde la préférence, parce qu'il a la propriété de crisper et de décolorer complétement le sang, et qu'il ne s'oppose pas à la constatation des caractères physiques et chimiques du sucre.

En résumé, nos expériences physiologiques sur la glycémie ne sauraient laisser aucun doute dans l'esprit, puisque, avec des quantités de sang relativement faibles, nous pouvons nettement constater le sucre dans le sang par tous ses caractères physiques, chimiques et organoleptiques.

Ce point étant bien établi, il ne sera plus nécessaire, dans nos investigations physiologiques ultérieures sur la fonction gly-

cogénique, d'accumuler l'ensemble des caractères de la matière sucrée. Une seule réaction pourra même nous suffire dans certains cas, si elle est bien étudiée et garantie contre les causes d'erreur. Nous trouvons cette condition dans la coagulation du sang par le sulfate de soude combiné avec l'emploi de la liqueur de Fehling, ainsi qu'il suit.

Expérience. — On ajoute au sang un poids égal de sulfate de soude en petits cristaux, et bien exempt de magnésie. On mêle le tout dans une capsule et l'on fait cuire vivement sans ajouter d'eau et en remuant le mélange pour qu'il ne brûle pas. Bientôt la cuisson produit un caillot noir et spongieux qui nage par fragments dans un liquide alcalin plus ou moins abondant. On filtre à chaud et l'on obtient un liquide transparent, incolore, ne renfermant plus d'albumine. Dans cette dissolution de sulfate de soude, qui contient le sucre, on peut constater directement la réduction des sels de cuivre, sans qu'aucune réaction étrangère puisse intervenir, ainsi que nous nous en sommes assuré.

C'est à l'aide de ce procédé commode et expéditif qu'il nous sera permis désormais, non-seulement de déceler rapidement la présence du sucre, mais aussi d'en doser la quantité dans les différents vaisseaux du système circulatoire.

Dosage du sucre dans le sang. — On se sert généralement aujourd'hui de la méthode des liquides cuivriques titrés qui fut d'abord recommandée par Barreswil. Toutefois on a substitué au liquide de Barreswil à base de potasse le liquide de Fehling à base de soude.

Je me sers d'une liqueur de Fehling, titrée à 5 milligrammes par centimètre cube de liqueur, et composée d'après une formule qui m'a été communiquée par notre savant confrère M. Peligot.

Je ne décrirai pas le procédé chimique de dosage, qui est connu de tout le monde; je noterai seulement les particularités qui se rapportent à l'opération physiologique.

Voici comment je procède. J'aspire avec une seringue en verre ou je reçois, au sortir des vaisseaux, dans une capsule de porcelaine tarée, une quantité déterminée de sang : 10, 15, 20 ou 25 grammes. J'ajoute aussitôt un poids égal de sulfate de soude en petits cristaux avec quelques gouttes d'acide acétique,

et je fais cuire immédiatement et sans retard sur la flamme du gaz ou de la lampe à alcool. Nous avons déjà dit que, par la cuisson, il se produit un coagulum d'abord rutilant, puis noir, spongieux, mêlé à un liquide plus ou moins abondant; mais, comme l'évaporation a fait perdre pendant la cuisson une certaine quantité de liquide, il faut rétablir le poids primitif en ajoutant une quantité suffisante d'eau distillée. On exprime alors à chaud et l'on obtient un liquide dans lequel on dose le sucre en se servant de la pipette graduée dite *pipette de Mohr*.

A raison de la quantité relativement minime de sucre que nous avons à déceler dans le sang, nous n'agissons que sur 1 centimètre cube de liqueur cuivrique titrée. Nous chauffons dans un petit ballon de verre après avoir ajouté 20 à 25 centimètres cubes d'une solution récente de potasse concentrée, afin que, l'oxydule restant dissous, on n'ait à tenir compte que de la décoloration de la liqueur, dont on saisit facilement la limite en empêchant la rentrée de l'air dans l'appareil lorsque l'ébullition vient à cesser.

Sachant ainsi la quantité de liquide sucré qui est nécessaire pour décolorer 1 centimètre cube de liqueur titrée de Fehling, il reste à établir, par le calcul, la quantité de sucre contenue dans la totalité du sang, en transformant en volumes les poids de sang et de sulfate de soude employés.

Des épreuves préalables nous ont appris que le rapport du volume au poids d'un mélange à parties égales de sang et de sulfate de soude est de $\frac{4}{5}$, autrement dit que 50 grammes de sang mêlés à 50 grammes de sulfate de soude donnent 80 centimètres cubes de liquide d'essai. D'autre part, le dosage nous a montré combien de sucre renferme chaque centimètre cube de ce liquide et, par conséquent, la totalité des centimètres cubes fournis par le sang analysé. Rien n'est plus facile que de trouver alors la quantité de sucre pour 1,000 parties de sang, exprimée par cette formule $s = \frac{8,000}{n}$.

Tels sont les détails les plus essentiels que nous avions à donner relativement aux procédés physico-chimiques à l'aide desquels nous procédons à la recherche et au dosage du sucre dans le sang; mais ce n'est là qu'un côté de notre problème. Il

ne nous suffit pas, en effet, de savoir quels sont les moyens physiques ou chimiques les plus convenables pour trouver ou pour doser le sucre dans le sang, mais il faut aussi que nous connaissions très-exactement les conditions physiologiques dans lesquelles on doit se placer pour faire de bonnes analyses. Cette question est capitale au point de vue de la critique physiologique que nous poursuivons. C'est là que réside le secret de la précision expérimentale, et nous pouvons dire, pour exprimer toute notre pensée, que, sans l'exactitude physiologique, la rigueur des procédés physico-chimiques est purement illusoire dans l'étude des phénomènes de la vie.

MATIÈRE MÉDICALE.

Notes sur les Styrax; par M. Planchon.

L'origine des diverses sortes de baumes connus sous le nom de styrax ou storax a été longtemps soumise à de nombreuses incertitudes. Ce n'est que depuis une vingtaine d'années que les recherches entreprises par D. Hanbury ont apporté la lumière sur cette question et que l'on sait positivement dans nos pays occidentaux que le styrax liquide doit être, au point de vue de son origine, nettement séparé du *styrax solide*, le premier de ces produits provenant du *Liquidambar orientale*, Miller, de la famille des Basalmifluées; le second du *Styrax officinale*, L., de la famille des Styracinées. Nous ne voulons pas revenir sur les renseignements, pris aux sources les plus authentiques et qui ont mis ces faits hors de doute; nous avons eu l'occasion de les exposer en détail dans des traités de matière médicale, où chacun peut les retrouver. Mais nous devons ajouter, pour être juste, qu'avant l'époque où D. Hanbury avait entrepris ces recherches, la question était, à son insu, déjà résolue par un pharmacien d'Athènes, M. S. D. Krinos. C'est ce qui ressort très-nettement d'une lettre intéressante que nous a adressée ce savant observateur, et dont nous extrayons les renseignements historiques et bibliographiques suivants :

1° *Styrax liquide.*

« Ce baume a été connu des médecins grecs byzantins. Paul d'Égine, qui vivait au VIIe siècle, est le premier qui en ait fait mention sous le nom de ***Styrax liquide*** (1) et de ***Zygia*** (2). Les médecins qui vinrent après lui le nommèrent *larme de Zygia* (3) et ***huile de Zygia*** (4), et c'est sous ce dernier nom qu'il est connu aujourd'hui par les habitants grecs de la Carie et de la Lycie, dans l'Asie Mineure (5).

« Les médecins de l'école de Salerne lui donnaient aussi le nom grec de Sigia (6). Les médecins arabes connaissaient ce baume et son mode d'extraction, mais ils n'avaient aucune notion précise sur l'arbre qui le donnait. Son âge médical était aussi inconnu. Avicenne croyait que ce baume se préparait par décoction et expression des écorces de l'arbre d'où s'écoulait spontanément le storax solide (7). Sérapion, au contraire, disait que ce baume n'était que le *Stacte* des anciens (8).

« A la Renaissance, des voyageurs européens, qui avaient visité l'Asie Mineure, ont vérifié le mode d'extraction décrit par Avicenne, mais ils n'ont rien dit sur l'arbre qui le donnait (9).

(1) *Pauli Æginetæ* lib. VII, cap. XX.

(2) *Pauli Æginetæ* lib. VII, cap. XVIII. Le texte grec dit : Ζυγίας, πιττοῖνης τερεβινθίνης. Le traducteur de l'édition parisienne, ne l'ayant pas compris, a traduit *resinæ acernæ, quæ Zygia dicitur, resinæ piceæ*, tandis qu'il fallait traduire « *Styracis liquidi, resinæ piceæ, resinæ terebinthinæ*, c'est-à-dire résine de pin et résine de térébenthine.

(3) Nicolai Myrepsi *Dispensator medic.*, Francfurtii, 1625, p. 242. Ζυγεας δακρυον.

(4) *Notices et extraits des manuscrits médicaux*, par Ch. Daremberg, p. 34 et 43, Ζυγέλαιον.

(5) Ζυγόλαδον.

(6) Constant. Africani, *in Alberti Magni De vegetabilibus*, lib. VII, ed. C. Jessen. Berolini 1867, page 453. « *Illa autem, quæ extrahitur ex decoctione corticis arboris, est nigra humida et residit in fundo decoctionis arboris fæx ejus, et hoc genus vocatur a Constantino* Sigia.

— Platearii *De simplici medicina*, 1525. *De storace* « *alia liquida quæ proprie* Sigia *dicetur.*

— Pseudo-Galleni *De oculis*, sectio V, cap. III. « Sigia *id est Styrax liquidus.* »

(7) Avicennæ *Opera.*, lib. II, cap. DCXXIII.

(8) Seraplonis *De simplicibus ex plantis*, cap. XLVI. *De Storace.*

(9) Joannis Bodei *A Stapel illustrat. in Theophrasti historiam plantarum.* Amsdelodami, 1644, p. 1031 a.

C'est à Onorio Belli, médecin italien, résidant à Candie, que revient l'honneur d'avoir le premier envoyé en Europe une branche de cet arbre. Gasp. Bauhin, qui avait reçu la branche, nous a laissé une description de ses feuilles, qui étaient semblables aux feuilles de l'érable ou du platane (1), et Christianus Mentzelius, dans son *Index nominum plantarum multilinguis* (2), a fait de cet arbre une seconde espèce de styrax à feuilles d'érable : c'est aussi ce qu'ont fait les Grecs en lui donnant le nom de *Zygia* (érable).

« Tous ces renseignements des voyageurs et de G. Bauhin étaient tombés dans l'oubli, et chaque pharmacologiste faisait une nouvelle hypothèse sur l'origine de ce baume, jusqu'à ce que Daniel Hanbury, en 1857 (3), eût éclairci son origine, mais non son âge médical.

« Mais avant D. Hanbury l'origine et l'âge médical du styrax liquide étaient connus à Athènes par les écrits de S. D. Krinos, pharmacien de cette ville (4) et enseignés dans l'école de médecine de la même ville (5). »

Cette dernière assertion n'est nullement contredite par D. Hanbury ; au contraire, dans sa *Pharmacographia* (6), le savant pharmacologiste anglais rend toute justice aux recherches de M. Krinos, et le cite commme l'auteur qui a le premier remis en lumière la véritable origine du styrax liquide. Seulement, ces observations, publiées dans un journal littéraire de Grèce, et reprises dans un ouvrage grec peu répandu en Occident, étaient restées inconnues dans nos pays, et il n'est pas étonnant que D. Hanbury, malgré sa grande érudition, en ignorât l'existence et crût donner en 1857 une solution tout à fait nouvelle.

---

(1) Gaspari Bauhini προρομοσ *theatri botanici*. Editio altera. Basiliæ. 1671.

(2) *Index nominum plantarum universalis*. Berolini, 1682, p. 292.

(3) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1857, t. XXXI, p. 198.

(4) Abeille, *Journal littéraire*. Athènes, 1841, en grec.

(5) *Manuel de Pharmacologie*, par M. Costi. Athènes, 1855, p. 356, en grec.

(6) Flückiger et Hanbury, *Pharmacographia*, 241 et 242. Les auteurs citent, particulièrement pour les recherches historiques, un mémoire de G. D. Krinos, intitulé : Περι Στύραχος, διατριβὴ φαρμακογραφιxὴ, εν Ἀθηναῖς, 1862.

La *Pharmacographia* de MM. Hanbury et Fluckiger (1) donne sur la distribution géographique du *Liquidambar orientale* Miller, qui produit le styrax liquide, des renseignements très-précis, qui peuvent jusqu'à un certain point expliquer l'incertitude des renseignements sur les produits de cette plante. Ils montrent en effet que la région dans laquelle croît cette espèce est très étroitement circonscrite, un peu moins cependant que ne le laisseraient supposer les assertions de M.M. Grisebach et de Tchihatchef (2). Ces botanistes limitent cette étendue à un petit espace du Taurus pisidien. MM. Hanbury et Flückiger citent en outre comme localités connues : dans le district de Sighala, Moughla et Melasso, aux environs de Budrun (l'ancienne Halicarnasse); plus bas, Giova et Ullà, sur le golfe de Giova; puis Marmorizza et Isgengak, vis-à-vis l'île de Rhodes. Un peu plus au sud, M. Göbel, consul autrichien à Alexandrette, a cueilli la plante dans la vallée d'El-Asi (l'ancien fleuve Oronte), et M. Kotschy l'a rencontrée dans un village voisin d'Alexandrette.

Aucune des îles de l'archipel grec ne possède le *Liquidambar orientale* Mill. à l'état spontané. Les arbres de ce genre, qu'on trouve à Chypre et qu'on a donnés comme appartenant à cette espèce, sont des *Liquidambar styraciflua*, d'origine américaine, qui ont été certainement plantés dans l'île. (*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE.

La théorie et la pratique de l'œnologie, précédées de notions de viticulture et d'instructions sur le classement et le commerce des vins italiens; par M. Egidio POLLACCI, professeur de chimie pharmaceutique à l'Université de Pavie. — 3e édition, revue et augmentée. Florence 1876. Un vol. in-8, chez Cammelli.

La *Gazette officielle* du royaume d'Italie a rendu compte de cet intéressant ouvrage dans les termes suivants :

« Le professeur Pollacci a su associer avec un rare talent la

(1) Flükiger et Hambury, *Pharmacographia*, 241 et 242.

(2) Grisebach, *la Végétation du globe*, traduction de P. de Tchihatchef. Paris, 1875, t. I, p. 426.

théorie à la pratique, c'est-à-dire les principes de la science avec leurs applications pratiques. On comprend donc que son livre soit également recherché par le savant et le cultivateur, et étudié avec un égal succès par l'un et par l'autre. »

Procédés pratiques pour l'analyse des urines, des dépôts et des calculs urinaires; par M. E. DELEFOSSE, docteur en médecine. — Paris, 1876, in-8 de 68 pages, avec 68 figures. — 2 fr. 50, chez J. B. Bailliere et fils.

Cet ouvrage constitue le résumé des leçons cliniques de l'auteur. Il renferme, pour la recherche des principes normaux et anormaux des urines, des procédés simples et pratiques que les médecins et les pharmaciens pourront facilement employer avec succès.

CHRONIQUE SCIENTIFIQUE.

Prix de la Société française de tempérance. — La Société met les questions suivantes au concours :

Première question. — Déterminer, à l'aide d'analyses chimiques répétées sur un grand nombre d'échantillons pris au hasard, chez les débitants de Paris ou de la province, les analogies et les différences qui existent entre l'esprit-de-vin et les alcools de toute autre provenance livrés au commerce des boissons et des liqueurs. Le prix sera de 2,000 francs.

Deuxième question. — Est-il possible de distinguer positivement, par l'examen des propriétés chimiques ou physiques, les vins et les eaux-de-vie naturels, c'est-à-dire provenant de la fermentation des jus de raisin ou de la distillation des jus fermentés, des vins ou des eaux-de-vie fabriqués ou mélangés avec des alcools d'autre provenance? Le prix sera de 1,000 francs.

L'Association française pour l'avancement des sciences se réunira à Clermont-Ferrand, le 18 août 1876, sous la présidence de M. Dumas.

L'Académie de médecine a accepté le legs par lequel Vulfranc Gerdy a institué un concours pour l'envoi d'élèves sta-

giaires dans les principales stations d'eaux minérales. Le règlement de ce concours a été adopté par l'Académie.

École de médecine et de pharmacie de Tours. — Un concours s'ouvrira le 14 décembre prochain près de cette école pour un emploi de suppléant des chaires de chimie et d'histoire naturelle.

Service de santé de la marine. — Un concours s'ouvrira successivement à Toulon et à Brest, à partir du 1er septembre 1876, pour cinquante emplois d'aide médecin et sept emplois d'aide pharmacien.

M. Jaillard, pharmacien principal est nommé officier d'Académie.

La Société nationale de médecine de Lyon met au concours les deux questions suivantes :

1° Apprécier, à l'aide d'observations exactes, la véritable action des préparations arsenicales sur la nutrition. — Prix : 5,000 francs.

2° Des foyers paludéens qui existent encore dans la ville de Lyon et dans sa banlieue, et des moyens les plus propres à les faire disparaître, ou du moins à en atténuer les effets. — Prix : 500 francs.

Les mémoires devront être adressés, dans les formes académiques ordinaires, avant le 5 novembre 1876, chez M. le docteur P. Diday, secrétaire général, 8, rue de Lyon.

École supérieure de pharmacie de Paris. — La nouvelle École de pharmacie sera construite sur les terrains du Luxembourg situés entre la rue d'Assas et les jardins détachés. Ces terrains sont actuellement clos d'une enceinte de planches.

Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine. — Présidence de M. Duroziez. *Examen des élèves :* MM. Duroziez, Comar et Ferrand, juges titulaires; MM. Petit et Duriez, juges suppléants.

Condamnations. — MM. Faroux, Ansart, Billard, Caillat, Verrassat et Martin, herboristes, ont été condamnés à 500 francs d'amende et à des dommages et intérêts.

Un pharmacien-droguiste a été condamné, pour vente de substances vénéneuses, à six jours de prison et 100 francs d'amende.

M. le général Favé est élu membre libre de l'Académie des sciences.

M. Leroux, est nommé professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

M. Richard est nommé préparateur de chimie et de pharmacie à l'École de médecine et de pharmacie de Marseille. MM. Villejean et Haller sont nommés préparateurs des travaux pratiques, le premier à l'École supérieure de pharmacie de Paris, et le second à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

M. Judicis est nommé pharmacien-major de 1re classe.

M. Degorge, pharmacien de la marine est nommé chevalier de la Légion d'honneur.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur un glycoside des fleurs du Cichorium intybus; par M. R. Nietzki (1). — Certaines fleurs bleues ou violettes verdissent sous l'influence des alcalis et même de l'ammoniaque contenus dans les fumées de tabac. M. Filhol a cherché à expliquer ce phénomène par l'existence d'une substance primitivement incolore, qui devient jaune au contact des alcalis. Après divers essais pour obtenir cette substance incolore de la chicorée, M. Nietzki recommande la marche suivante. Il épuise par l'alcool à 60 p. 100 les fleurs de chicorée desséchées et pulvérisées, il distille l'extrait alcoolique pour retirer l'alcool et chasse les dernières portions de ce liquide en faisant bouillir le résidu avec un peu d'eau distillée. Le liquide refroidi se sépare en deux couches : l'une supérieure formée de matières grasses, l'autre aqueuse liquide; on décante autant que possible la ma-

(1) *Archiv der Pharmacie*, avril 1876.

tière grasse, on l'enlève plus complétement encore en passant le liquide à travers un tissu. On ajoute alors un peu d'acide acétique et de l'acétate de plomb, on filtre pour recueillir le précipité qui entraîne les dernières traces de substances grasses, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour enlever le plomb dissous dans la liqueur. Cela fait, on concentre le liquide au bain-marie en consistance de sirop clair. Après douze heures de repos, on obtient une bouillie cristalline que l'on égoutte et qu'on lave à l'eau froide. Le rendement est assez considérable, car il représente 4 p. 100 du poids des fleurs sèches. Une succession de cristallisations dans l'eau bouillante permet de purifier ces cristaux; on les obtient alors à l'état d'aiguilles ou d'aigrettes d'une blancheur parfaite. Purs, ils sont insolubles dans l'éther, très-peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool; ils deviennent d'un jaune d'or au contact des alcalis libres ou carbonatés, sans dégager l'acide carbonique des carbonates.

A cause de leur faible solubilité, ces cristaux n'ont presque pas de saveur, mais leur solution concentrée à chaud est très-amère. L'acide sulfurique concentré les dissout sans les colorer; à chaud, il les carbonise. L'acide chlorhydrique concentré, le perchlorure de fer et l'eau de chlore ne produisent avec eux aucune coloration particulière. L'acide azotique concentré les dissout en les colorant en rouge de scille et dégageant de l'oxyde d'azote, mais la coloration disparaît dès que l'on chauffe le mélange, et l'on peut caractériser l'existence de l'acide oxalique dans les produits de la réaction. La solution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque et celle de l'oxyde de cuivre dans les alcalis sont réduites, même à froid. En présence des acides, les solutions de bichromate de potasse et de permanganate de potasse les oxydent énergiquement.

Mis en présence de l'acide sulfurique, ces cristaux se déshydratent partiellement au-dessous de 100° C.; ils deviennent anhydres vers 120°-130°; ils perdent ainsi 9,80 à 9,99 d'eau. Ils fondent en brunissant vers 215°-220° C.; au delà de cette température, ils se caramélisent sans donner de sublimé cristallin. Desséchés à 130°, ils contiennent 53 de carbone et 5 d'hydrogène pour 100.

Sous l'influence de l'acide sulfurique très-étendu, ces cristaux

se dédoublent en glycose et une masse de petits cristaux peu solubles, faciles à séparer de la solution de glycose qui les souille. Celle-ci, débarrassée de l'acide sulfurique par le carbonate de baryte, a toutes les qualités d'une solution de glycose.

Quant au nouveau produit cristallisé, il donne une solution aqueuse que les sels de plomb précipitent en jaune; le précipité se dissout dans l'acide acétique. Il est jauni par les alcalis, il réduit la solution alcaline de cuivre et la solution ammoniacale d'oxyde d'argent. L'acide sulfurique concentré les dissout sans coloration. Le perchlorure de fer les colore en jaune vert, l'eau de chlore en rouge carmin. Ils fondent entre 250°-255° C. Quand on les chauffe avec prudence, ils se carbonisent, mais en même temps il se sublime de fines aiguilles brillantes. Ils contiennent 60,12 p. 100 de carbone et 3,68 d'hydrogène.

Le dédoublement du glycoside semble avoir lieu suivant la formule :

$$C^{64}H^{34}O^{18} + 2H^{2}O^{2} = C^{40}H^{14}O^{18} + 2C^{12}H^{12}O^{12}.$$

La proportion d'eau de cristallisation correspond à très-peu près à 4 $^1/_2$ molécules. Cette étude sera continuée.

M. Nietzki n'a retrouvé ce glycoside ni dans les feuilles, ni dans les racines de la chicorée.

Sur l'encens ou gomme Hyawa, résine Conima; par MM. J. Stenhouse et Ch. E. Groves (1).— Le produit étudié par MM. Stenhouse et Groves a été envoyé de la Guyane anglaise par le docteur David Shier; il porte les noms de gomme Hyawa et de résine Conima; il provient du Hyawa ou arbre à encens (*Icica heptaphylla*, Aubl.).

Conimène. — Soumis à la distillation avec de l'eau ou dans un courant de vapeur, la résine brute fournit une huile essentielle de couleur jaune pâle dont la plus grande partie passe à la distillation entre 260° et 275° C. La portion qui distille au-dessus de cette température offre à la lumière transmise une teinte bleue verte. L'essence, qui bout au-dessous de 275°, retient quelques composés oxygénés dont on la débarrasse par un contact prolongé avec du sodium métallique, lequel en sé-

(1) *Journal of the chemical Society*, février 1876.

pare des flocons de couleur brune. L'essence séparée du sodium a été redistillée, mise de nouveau au contact du sodium, et cette double opération a été répétée cinq ou six fois. Soumise alors à la distillation fractionnée, elle entre en ébullition vers 150°, mais la température s'élève rapidement à 255°; la portion bouillante entre 255°-270° a été rectifiée sur du sodium, enfin la moitié du nouveau produit a un point d'ébullition constant (264°). Elle a reçu le nom de Conimène; l'analyse élémentaire indique la composition $C^{10}H^{8}$. Le Conimène est incolore, très-mobile, à peu près insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Son odeur aromatique est agréable, il brûle avec une flamme fuligineuse. L'acide sulfurique agit énergiquement sur lui; il y a grand dégagement de chaleur et formation de carbures polymères. Le Conimène paraît appartenir au groupe $C^{20}H^{24}$.

Résine cristallisée. — La gomme Hyawa contient deux résines distinctes; l'une d'elles est susceptible de cristallisation. Pour l'obtenir on se sert du produit brut résineux dont on a dégagé l'huile essentielle par un courant de vapeur, on le dessèche puis on le traite à chaud par cinq ou six fois son poids d'alcool concentré. La solution est complète; en refroidissant elle dépose une masse d'aiguilles soyeuses mélangées à une substance amorphe. La liqueur mère est décantée et le produit cristallin est lavé avec un peu d'alcool froid, puis desséché, enfin dissous dans trente fois son poids d'alcool bouillant; pendant le refroidissement la liqueur dépose une pulpe demi-solide formée d'une masse de cristaux incolores, presque purs, représentant 20 p. 100 du poids de la résine primitive.

La matière résineuse amorphe, très-soluble dans l'alcool, peut être obtenue par l'évaporation de son dissolvant; elle n'offre pas d'intérêt.

La résine cristallisée doit être débarrassée par le pétrole bouillant à 95° d'une petite quantité d'une substance brune et amorphe, qui reste en dissolution dans le pétrole, tandis que la résine cristallisée se dépose pendant le refroidissement en aiguilles d'une éclatante blancheur. La résine pure cristallisée a reçu le nom d'*icacine;* elle fond à 175°; la moindre trace de pétrole abaisse son point de fusion à 165°-168°, aussi est-il im-

portant de l'en débarrasser par une cristallisation dans l'alcool pur. Elle renferme 85,61 de carbone et 11,82 p. 100 d'hydrogène; sa composition répond à la formule $C^{92}H^{76}O^{2}$. Cette résine ne joue pas le rôle d'acide; elle ne se dissout pas dans les alcalis; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et le pétrole à chaud, très-soluble dans l'éther et le sulfure de carbone et dans la benzine bouillante. L'acide azotique (douze fois son poids) la dissout, et la réaction est des plus énergiques; les produits de cette réaction n'ont pas donné de résultats intéressants. A chaud, l'acide sulfurique dissout l'icacine, la solution brunit; à une plus haute température, elle devient noire et il y a dégagement d'acide sulfureux.

La résine Hyawa peut remplacer l'encens ordinaire dans la plupart de ses usages.

Sur le sirop d'iodure de fer; par M. Judge (1).— L'hyposulfite de soude, recommandé pour rendre au sirop d'iodure de fer altéré par l'oxygène de l'air sa teinte verte primitive, donne un dépôt de soufre qui trouble la liqueur. Pour éviter cet inconvénient, M. Judge propose de remplacer l'hyposulfite de soude par un autre agent désoxydant des plus énergiques, l'acide hypophosphoreux; quelques gouttes d'une solution de cet acide ramènent le sirop suroxydé à son état primitif et préviennent, dit-on, toute oxydation ultérieure.

Conservation du seigle ergoté; par M. Gionovic (2). — Bien des moyens ont été mis en avant pour assurer la parfaite conservation du seigle ergoté; au lieu de la poudre de charbon de bois récemment proposée, M. Gionovic emploie une petite quantité d'éther. Le flacon doit être tenu bien clos; l'éther a besoin d'être renouvelé de temps en temps pour remplacer celui qui se volatilise à chaque ouverture du flacon.

Sur l'acide salicylique sublimé; par M. J. Biel (3). —

(1) *American Journal of Pharmacy*, avril 1876.
(2) *Zeitschrift d. allg. Oesterr. Apotheker-Vereines.*
(3) *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, 15 mars 1876.

Le docteur Stricker a fait l'éloge de l'acide salicylique pur et sublimé dans le rhumatisme articulaire; il a montré que ce produit parfaitement pur n'irritait pas la membrane muqueuse comme l'acide salicylique cristallisé ordinaire. Bien que le prix de l'acide salicylique sublimé fût deux fois plus élevé que celui de l'acide cristallisé, l'acide sublimé pur justifiait la préférence. Mais diverses observations tendent à prouver que le dédoublement de l'acide sublimé en acide phénique et en acide carbonique tend à se produire facilement même à une faible lumière. Un kilogramme d'acide salicylique sublimé provenant d'une fabrique renommée et conservé dans un flacon noir avait le plus bel aspect, on eût dit du sulfate de quinine; il était incolore et inodore. Au bout de huit jours, ces cristaux se sont colorés en rose, et, à partir de ce moment, leur teinte rouge s'est manifestée de plus en plus. Ce résultat indique l'apparition de l'acide phénique, dont les qualités toxiques doivent faire redouter l'emploi de l'acide salicylique sublimé.

Sur la présence de l'allantoïne dans les viscères d'une femme empoisonnée par l'acide oxalique (1); par M. Van de Vyvère. — Une femme mourut après avoir pris 30 grammes d'acide oxalique croyant prendre 30 grammes de sulfate de magnésie. Le foie, le poumon, le cœur, la rate et les reins n'ont donné à l'analyse ni acide oxalique ni oxalates.

Une partie des intestins et de leur contenu fut réduite en petits fragments et additionnée de 10 grammes d'hydrate de quinine; le liquide perdit sa réaction acide. La masse fut évaporée à siccité et réduite en un extrait épais sur lequel on versa un demi-litre d'alcool à 85°; le mélange fut filtré au bout d'une demi-heure et le résidu traité à deux reprises par du nouvel alcool. Les liquides alcooliques furent évaporés et réduits en extrait, lequel fut agité avec du sulfure de carbone qui lui enleva les matières grasses. En ajoutant de l'ammoniaque au résidu de la solution alcoolique pour précipiter la quinine et transformer l'oxalate de quinine en oxalate d'ammoniaque, il se manifesta une belle coloration rouge, qui dis-

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3e série, t. X, n° 1.

parut en présence d'un excès d'ammoniaque en virant au jaune foncé. Cette coloration indiquait la présence de l'alloxantine dans l'intestin ou son mélange avec l'alloxane; car elle se montre avec les produits de l'oxydation de l'acide urique par l'acide azotique.

L'expérience suivante paraît confirmer l'existence de l'alloxantine : une partie des intestins fut traitée comme précédemment par l'hydrate de quinine, mais, au lieu de l'additionner d'ammoniaque, la masse fut immédiatement reprise par l'eau bouillante. La liqueur, filtrée bouillante, réduite au quart par évaporation, fut abandonnée au repos; elle donna un léger dépôt qui devenait violet au contact de l'eau de baryte et finalement passait au blanc.

Liebig a signalé la présence de l'alloxantine dans un cas de catarrhe intestinal: *Annalen der chemie und Pharmacie*, t. CXXI. p. 80.

C. MÉHU.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'oxynarcotine; par MM. BECKETT et ALDER WRIGHT. (1) — A Édimbourg, dans la fabrique d'alcaloïdes de l'opium de MM. Macfarlan, on extrait des eaux mères de la purification de la narcéine une substance qui est à la narcotine ce que l'acide benzoïque est à l'aldéhyde benzoïque; MM. Beckett et Alder Wright, qui l'ont isolée et étudiée, la désignent sous le nom d'*oxynarcotine*.

Une ébullition prolongée avec de l'eau bouillante n'amène pas la séparation complète de la narcéine du produit brut: pour obtenir ce résultat, on traite la masse brute par l'acide sulfurique dilué et chaud, de façon à la dissoudre (ce qui exige 3 à 4 équivalents d'acide), on filtre la solution et on la neutralise exactement par de la soude. Il se dépose un magma épais, confusément cristallin, qui ressemble à la pâte à papier; on

(1) *Journal of the chemical Society*, avril 1876.

laisse refroidir pendant quelques heures, on égoutte la masse cristalline, puis on la traite, à plusieurs reprises, par de petites quantités d'eau distillée bouillante de façon à enlever la narcéine. L'oxynarcotine reste finalement indissoute à l'état de sable cristallin. Les eaux mères bouillantes, déposent en refroidissant de nouveaux cristaux sablonneux. Ces cristaux d'oxynarcotine retiennent encore des traces de narcéine; on parvient à les séparer d'abord par un contact prolongé avec de l'alcool bouillant; ce liquide dépose en refroidissant des cristaux grenus d'oxynarcotine bien distincts des cristaux plumeux de narcéine; ces derniers sont d'ailleurs beaucoup plus solubles dans l'alcool chaud que ceux d'oxynarcotine. Afin d'obtenir un produit plus pur, on dissout les cristaux d'oxynarcotine dans l'acide chlorhydrique et l'on fait cristalliser la solution les nouveaux cristaux sont précipités de leur solution aqueuse bouillante par un léger excès de potasse caustique; ce réactif dissout beaucoup plus de narcéine que d'oxynarcotine. La moyenne de six analyses élémentaires a donné : carbone 61,17; hydrogène, 5,9; azote, 2,95; oxygène, 29,98. Ces nombres ne s'accordent qu'imparfaitement (pour l'azote et l'hydrogène) avec la formule $C^{44}H^{23}AzO^{16}$, qui a été adoptée. La combinaison de l'oxynarcotine avec l'acide chlorhydrique répond à la formule $C^{44}H^{23}AzO^{16}$, HCl, $2H^{2}O^{2}$.

L'oxynarcotine est en grains cristallins ayant l'aspect du mica ou du sable, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool à froid, plus solubles dans ces liquides bouillants. Elle diffère de la narcotine par sa solubilité assez faible dans l'eau bouillante, par sa moindre solubilité dans l'alcool bouillant, enfin par son insolubilité dans la benzine, l'éther et le chloroforme. Les solutions de narcéine et de narcotine dans l'acide chlorhydrique sont décomposées par l'eau; de même aussi la solution d'oxynarcotine dans l'acide chlorhydrique est décomposée par l'eau. L'alcaloïde précipité de sa solution chlorhydrique par 50 volumes d'eau retient encore 1,65 pour 100 d'acide chlorhydrique; une nouvelle cristallisation en laisse encore 1,16 pour 100. C. Méhu.

Sur les dérivés ammoniacaux de l'acétone; par M. HEINTZ (1). — M. Staedeler a obtenu, il y a plusieurs années, une base qu'il a nommée *acétonine*, $C^{18}H^{18}Az^{2}$, en faisant réagir à 100° l'ammoniaque sur l'acétone. Cette base forme avec les acides des sels cristallisables; la potasse la précipite de ses sels sous la forme d'une huile incolore, d'une odeur urineuse, volatile, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

M. Heintz a obtenu également, par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone, trois nouvelles bases qui diffèrent de l'acétonine de M. Staedeler. Deux de ces bases, la *diacétonamine* $C^{12}H^{13}AzO^{2}$ et la *triacétonamine* $C^{18}H^{17}AzO^{2}$, renferment de l'oxygène; la troisième, désignée sous le nom de *déhydrotriacétonamine* $C^{18}H^{15}Az$, ne contient pas d'oxygène.

Pour donner naissance à la *triacétonamine*, on chauffe au bain-marie dans des tubes scellés de l'acétone saturée d'ammoniaque; on neutralise par l'acide chlorhydrique et, après avoir avoir évaporé à siccité, on traite le résidu par l'alcool absolu. On ajoute ensuite à la solution alcoolique du chlorure de platine, qui précipite le chlorhydrate d'ammoniaque qui a pu se former et la *déhydrotriacétonamine;* on filtre et l'on ajoute au liquide filtré de l'éther et du chlorure de platine solide. Il se forme ainsi des cristaux qui contiennent la triacétonamine et la diacétonamine. En faisant cristalliser dans le vide la solution aqueuse des chloroplatinates de ces bases, on obtient d'abord le sel de triacétonamine en magnifiques aiguilles jaune orangé, puis des prismes plus volumineux de sel de diacétonamine. Pour isoler la *triacétonamine,* on précipite le platine par un courant d'acide sulfhydrique et l'on décompose le chlorhydrate par la soude.

La triacétonamine cristallise en tables rectangulaires ou en aiguilles incolores, solubles dans l'eau, l'éther et l'alcool. Elle a une odeur camphrée, fond à 39°,6, se volatilise à 100° et se décompose en partie.

La *diacétonamine* s'obtient en traitant le sulfate par la soude concentrée, en agitant le mélange avec de l'éther et en faisant évaporer la solution éthérée. C'est un liquide incolore, d'une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie.*

odeur ammoniacale, soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout à 100° et se décompose en partie.

M. Heintz n'a pas encore isolé la *déhydrotriacétonamine*, mais il a obtenu le chloróplatinate de cette base $(C^{18}H^{15}AzHCl)^2 PtCl^4$. Ce sel cristallise en prismes clinorhombiques.

L'auteur explique la production de ces trois bases par les équations suivantes :

$$2C^6H^6O^2 + AzH^3 = H^2O^2 + C^{12}H^{13}AzO^2$$
$$3C^6H^6O^2 + AzH^3 = 2H^2O^2 + C^{18}H^{17}AzO^2$$
$$3C^6H^6O^2 + AzH^3 = 3H^2O^2 + C^{18}H^{15}Az.$$

Dans un autre travail, M. Heintz a remplacé le chlorure de platine par l'acide oxalique, pour séparer les trois bases dérivées de l'acétone. *L'oxalate neutre de triacétonamine* $(C^{18}H^{17}AzO^2)^2, C^4O^8H^2$, se présente sous la forme de larges aiguilles brillantes, très-solubles dans l'eau, peu solubles au contraire dans l'alcool.

L'oxalate acide $C^{18}H^{17}AzO^2, C^4O^8H^2$, forme des cristaux volumineux solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le sulfate de triacétonamine cristallise en fines aiguilles, solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther et dans l'alcool absolu. Il donne dans l'alcool à 75° centésimaux de longs cristaux prismatiques anhydres.

Le tartrate neutre de triacétonamine $(C^{18}H^{17}AzO^2)\ C^8H^6O^{12}$, cristallise en longues aiguilles.

M. Heintz a étudié aussi *l'azotate* et *l'acétate* de *triacétonamine*, qui cristallisent également. Le premier donne même des prismes clinorhombiques volumineux.

En préparant les chloroplatinates de diacétonamine et de triacétonamine, l'auteur a trouvé dans les dernières eaux mères de petits cristaux prismatiques ayant la composition du chloroplatinate de triacétonamine, mais ne renfermant que $2H^2O^2$, au lieu de $3H^2O^2$. Ce sel renferme, d'après les recherches de M. Heintz, une base isomère de la triacétonamine, qu'il a désignée sous le nom d'*isotriacétonamine*.

Étude sur l'essence de poivre cubèbe; par M. Oglialoro (1). — L'auteur a pris 50 kilogrammes de poivre cubèbe réduit en poudre, qu'il a soumis à la distillation dans un alambic, au moyen d'un courant de vapeur d'eau ; il a obtenu ainsi 2 kilogrammes d'essence transparente et verdâtre. L'essence fut mise en contact avec du chlorure de calcium fondu pendant quelques jours, puis séparée et soumise à une distillation fractionnée. La distillation commença à 160° ; on recueillit un peu d'essence à 200°, mais la majeure partie distilla entre 250°-270°. En rectifiant l'huile passée à 200°, on a pu en obtenir une quantité notable bouillant à 158°-163°, ayant une composition centésimale correspondant à $C^{20}H^{16}$. Cet hydrocarbure appartient au groupe de l'essence de térébenthine et a un pouvoir rotatoire considérable.

La portion qui bout entre 250° et 270° est un mélange de deux hydrocarbures isomères ; un seul se combine avec l'acide chlorhydrique.

On a pu les séparer en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique à travers l'essence mêlée avec la moitié de son poids d'éther anhydre dans un ballon refroidi, communiquant avec un appareil à reflux. La solution éthérée s'est colorée en rouge et des cristaux de chlorhydrate $C^{30}H^{24}2HCl$ se sont séparés. La partie liquide fut soumise alors plusieurs fois à l'action de l'acide chlorhydrique, de manière à séparer complétement la portion pouvant se combiner avec cet acide. On évapora la liqueur éthérée, on lava l'huile avec une solution faiblement alcaline, on distilla dans le vide, on lava plusieurs fois le produit, et après l'avoir desséché par le chlorure de calcium il distillait entre 260°-270°. Cette huile, analysée, a donné des résultats qui s'accordent avec la formule $C^{20}H^{16}$. Mais sa pureté n'est pas certaine.

L'auteur a beaucoup mieux réussi à isoler et à étudier l'autre hydrocarbure, qui forme des cristaux avec l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate fut lavé avec de l'alcool anhydre, puis on le fit cristalliser plusieurs fois dans l'alcool et enfin dans l'éther. On l'obtint ainsi cristallisé en longues aiguilles, inaltérables à

(1) *Gazzetta chimica italiana*. 1875, p. 467.

l'air, entrant en fusion à 117°-118°. L'analyse de ce composé a conduit à la formule $C^{20}H^{24}2HCl$. Lorsqu'on chauffe ce composé avec de l'eau à 170°-180°, dans des tubes fermés, il se décompose en acide chlorhydrique et en une huile de couleur jaune pâle qui, après rectification sur le sodium, distille entre 264°-265°. Le pouvoir rotatoire de cet hydrocarbure est le même à l'état de liberté que dans le chlorhydrate.

Il résulte de ces recherches que l'essence de cubèbe renferme une petite quantité d'un hydrocarbure $C^{20}H^{16}$, un hydrocarbure $C^{30}H^{24}$ qui se combine avec l'acide chlorhydrique, et peut-être un troisième hydrocarbure qui ne forme pas de combinaison avec l'acide chlorhydrique, mais dont les caractères ne sont pas précis.

M. Oglialoro se propose de continuer l'étude de ces hydrocarbures et de leurs dérivés.

Action de l'urée sur l'asparagine; par M. Guareschi (1). — L'auteur a fait fondre parties égales d'urée et d'asparagine à la température de 130°-140°, en ayant soin, de maintenir la masse en fusion jusqu'à ce qu'elle devînt transparente; il a dissous ensuite le produit dans un peu d'eau et il a obtenu ainsi une solution jaunâtre très-fluorescente. La solution très-concentrée, acidulée par l'acide chlorhydrique, ne donna aucun dépôt, même après vingt-quatre heures, mais en y ajoutant de l'alcool, il se déposa un liquide très-soluble dans l'eau, qui, ayant été évaporé au bain-marie, donna une substance cristallisée en prismes gros, durs et incolores.

M. Guareschi a reconnu, en poursuivant ses recherches, qu'il n'est pas nécessaire pour obtenir ce composé d'aciduler le produit et de traiter par de l'alcool. Il suffit de chauffer à 130°-140° parties égales d'urée et d'asparagine, jusqu'à ce que la masse fondue devienne transparente, à dissoudre dans un peu d'eau chaude et à abandonner la solution à elle-même pendant vingt-quatre heures. Il se dépose une poudre cristalline que l'on fait cristalliser de nouveau dans l'eau, après l'avoir bien lavée.

Cette substance est peu soluble dans l'alcool concentré et

---

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1875, p. 245.

dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; elle a une réaction acide, se dissout facilement, sans se colorer, dans les acides nitrique et sulfurique concentrés. Chauffée dans un tube étroit, elle commence à se décomposer à 190°, dégage de l'ammoniaque et prend une couleur rougeâtre; elle fond à 230°. POGGIALE.

Combinaisons du phénol avec les sels neutres de quinine; par MM. JOBST et O. HESSE (1).— Si à une solution aqueuse bouillante de sulfate de quinine on ajoute un équivalent de phénol, celui-ci se dissout, et lorsque ensuite on abandonne au refroidissement, il se dépose des cristaux que les auteurs désignent sous le nom de phénolsulfate de quinine. Le même corps prend naissance quand on dissout du sulfate de quinine dans une solution alcoolique chaude de phénol.

Le nouveau sel peut être purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant d'où il se dépose en prismes incolores facilement solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther et le chloroforme. Dissous dans un mélange de 2 volumes de chloroforme avec 1 volume d'alcool, ils ont un pouvoir rotatoire à gauche très-énergique $(\alpha)^D = -156°83$.

La solution aqueuse de phénolsulfate de quinine se colore en jaune par le perchlorure de fer; les acides étendus et les alcalis en séparent facilement du phénol et donnent ensuite une coloration violette; l'acide nitrique ordinaire colore le sel en brun rougeâtre, et la masse étendue d'eau, puis sursaturée par l'ammoniaque, forme un précipité d'un beau jaune. La composition du phénolsulfate de quinine correspond à la formule $2C^{40}H^{24}Az^2O^4, S^2O^6, C^{12}H^6O^2 + 2H^2O^2$. L'eau de cristallsation se sépare à 100°; le composé s'altère à partir de 130°.

Ce corps est identique à la matière cristallisée que l'on obtient en traitant par l'alcool le phénate de quinine du commerce allemand; ce dernier renferme de l'acide sulfurique. Il est identique également au phénolsulfate de quinine que prescrivent les médecins de Berlin

Le phénol s'unit dans les mêmes conditions au chlorhydrate

(1) *Ananlen der Cemihc und Pharmacie*, t. CLXXX, p. 248

de quinine. Ce dernier se dépose en beaux prismes incolores par le refroidissement d'une solution de chlorhydrate de quinine additionnée à l'ébullition de phénol. Les auteurs désignent sous le nom de phénolchlorydrate de quinine le produit obtenu. Celui-ci est soluble à chaud dans l'eau et dans l'alcool. En solution dans l'alcool fort son pouvoir rotatoire est $(\alpha)^{D} = -140°,45$. Sa saveur est amère, les acides et les bases le détruisent en donnant du phénol libre. Sa composition est $2(C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}, HCl)C^{12}H^{6}O^{2} + 2H^{2}O^{2}$. Il résulte del'union d'un équivalent de phénol à deux équivalents de chlorhydrate.

Le phénolbromhydrate de quinine est analogue; il forme des prismes incolores.

Dans ces combinaisons le phénol a perdu ses propriétés caustiques, il est en quelque sorte dissimulé; pour cette raison, les auteurs proposent l'emploi des nouveaux composés en médecine. C'est précisément l'idée mise en avant, il y a quelques mois, par M. Cotton (1), qui, avant MM. Jobst et Hesse, a découvert la combinaison du sulfate de quinine avec le phénol. Avec raison M. Cotton distingue nettement le sulfate de quinine phénaté ou sulfate de phénol-quinine que constitue le composé en question du phénol-sulfate de quinine qui est la combinaison avec la quinine de l'acide phénol-sulfurique, combinaison très-différente de celle à laquelle les chimistes allemands donnent improprement le même nom. Toutefois les résultats analytiques de M. Cotton diffèrent des précédents quant à la quantité d'eau de cristallisation du sel.

Sur des combinaisons du phénol; par M. Hesse (2). — Dans une note faisant suite en quelque sorte à la précédente, M. Hesse fait connaître que les sels de cinchonine, comme ceux de quinine, se combinent au phénol.

Le sulfate de phénol-cinchonine (phénol-sulfate de cinchonine de l'auteur) s'obtient comme le composé analogue de la quinine. Sa composition est $2(C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2}) S^{2}O^{6}, C^{12}H^{6}O^{2} + 5H^{2}O^{2}$. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants. L'eau saturée

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIV, p. 535.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXX, p. 53.

de phénol le précipite de sa solution aqueuse saturée à froid.

Le sulfate de phénol-cinchonidine est fort beau également. Il en est de même du chlorhydrate.

La cinchonidine dissoute, avec son équivalent de phénol, dans l'alcool bouillant, se combine au phénol; par refroidissement il se dépose un liquide huileux qui peu à peu se solidifie en beaux prismes brillants et incolores de phénol-cinchonidine, que l'auteur se propose d'étudier en même temps que les combinaisons présumées du phénol avec la quinine et la cinchonine.

Le sulfate de quinicine et la quinicine, le sulfate de quinoïdine et le sulfate de quinamine se combinent également au phénol.

Formation nouvelle des aldéhydes aromatiques; par M. K. Reimer (1). — Si l'on mélange un équivalent de phénol, un équivalent de chloroforme et un excès de lessive de soude, quatre équivalents d'hydrate de soude par exemple, et si l'on agite le tout, une réaction ne tarde pas à se déclarer et à devenir très-énergique. Modérant d'abord la réaction en refroidissant le vase dans l'eau, puis la terminant en chauffant le mélange, on chasse par distillation le chloroforme non attaqué; un acide fort versé alors dans la liqueur en sépare un liquide huileux qu'on peut entraîner par un courant de vapeur d'eau et condenser ensuite. Ce produit est de l'aldéhyde salicylique qu'on purifie en la combinant avec du bisulfite de soude et décomposant par l'acide sulfurique dilué le bisulfite de salicylalsodium. La réaction qui lui a donné naissance est la suivante :

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^{12}H^6O^2} + 3NaHO^2 + \underset{\text{Chloroforme.}}{C^2HCl^3} = \underset{\text{Aldéhyde salicylique.}}{C^{14}H^6O^4} + 3NaCl + 3H^2O^2.$$

Des expériences analogues faites avec d'autres phénols ont montré que la réaction précédente est générale. En l'appliquant au gaïacol on obtient la vanilline. Avec le crésylol, elle donne une aldéhyde dont l'étude reste à faire. E. Jungfleisch.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 423.

Le Gérant : Georges MASSON.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Cᵉ, rue Racine, 26.

Sur l'absorption de l'azote libre par les matières organiques à la température ordinaire; par M. BERTHELOT.

J'ai trouvé que l'azote libre est absorbé, à la température ordinaire, par les composés organiques, sous l'influence de l'effluve électrique (décharge silencieuse).

L'expérience est très-nette avec la benzine : 1 gramme de benzine absorbe en quelques heures 4 à 5 centimètres cubes d'azote, la majeure partie demeurant inaltérée. La réaction s'opère principalement entre la benzine électrisée, en vapeur ou sous forme de couches liquides très-minces, et le gaz azote. Elle donne lieu à un composé polymérique et condensé, qui se rassemble à l'état de résine solide, à la surface des tubes de verre à travers lesquels la décharge s'effectue. Ce composé, chauffé fortement, se décompose avec dégagement d'ammoniaque. Mais l'ammoniaque libre ne préexiste, ne se forme par l'effluve, ni à l'état dissous dans l'excès de benzine, ni dans les gaz; ces derniers renferment d'ailleurs un peu d'acétylène, lequel apparaît constamment dans la réaction de l'effluve sur les carbures d'hydrogène.

L'essence de térébenthine a donné lieu aussi à une absorption d'azote, plus lente à la vérité dans les mêmes conditions, et il s'est également produit un corps résineux condensé, dont la décomposition pyrogénée dégage de l'ammoniaque.

Le gaz des marais se comporte de même; il se forme à la fois (en petite quantité) un produit azoté solide très-condensé (qui dégage de l'ammoniaque par la chaleur), et de l'ammoniaque libre, qui demeure mêlée avec les gaz non condensés.

Avec l'acétylène, le produit principal est la substance polymérique découverte par notre confrère M. Thenard, dont j'ai eu l'occasion de répéter les remarquables expériences. L'azote ne forme pas d'acide cyanhydrique, résultat qui contraste avec l'abondante formation de ce composé sous l'influence de l'étincelle. Cependant le produit condensé qui dérive de l'acétylène, étant détruit par la chaleur, dégage, vers la fin, quelques traces d'ammoniaque.

Cette absorption de l'azote par ces matières organiques, dès la température ordinaire, est des plus intéressantes. Il n'est guère douteux que des phénomènes analogues ne doivent se manifester en temps d'orage et même toutes les fois que l'air est électrisé, ce qui est après tout son état normal.

Deuxième note sur l'absorption de l'azote et de l'hydrogène libres et purs par les matières organiques; par M. BERTHELOT.

1. Les appareils que j'ai employés pour étudier l'absorption de l'azote pur par les matières organiques et, plus généralement, les réactions des gaz provoqués par l'effluve électrique, sont de simples éprouvettes, disposées de façon à permettre

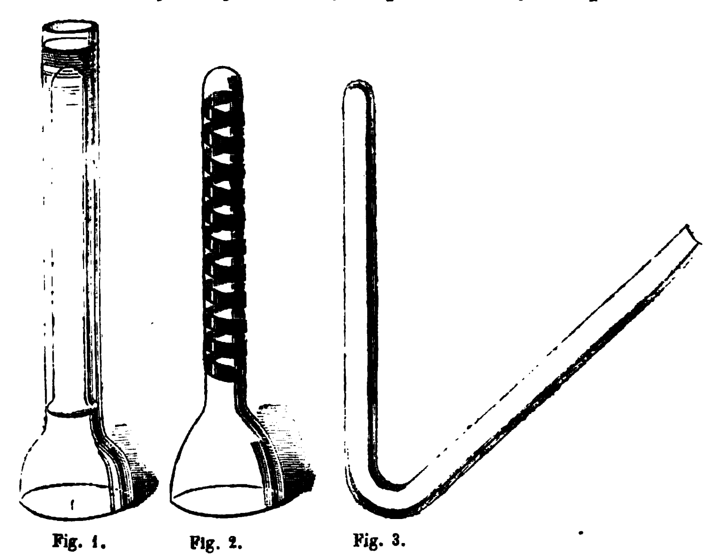


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

l'introduction, l'extraction et la mesure rigoureuse des gaz sur la cuve à mercure, le tout aussi nettement et aussi facilement qu'avec des éprouvettes à gaz ordinaires.

Ces appareils se composent : 1° d'un tube de verre bouché, élargi à sa partie inférieure et formant éprouvette. Ce tube est enveloppé d'eau acidulée contenue dans un réservoir de verre

extérieur (*fig.* 1). Il peut être tout simplement entouré d'un ruban de platine appliqué en spirale sur sa surface extérieure (*fig.* 2); 2° d'un tube en V, fermé à une de ses extrémités. d'un diamètre moindre que celui du tube-éprouvette (*fig.* 3).

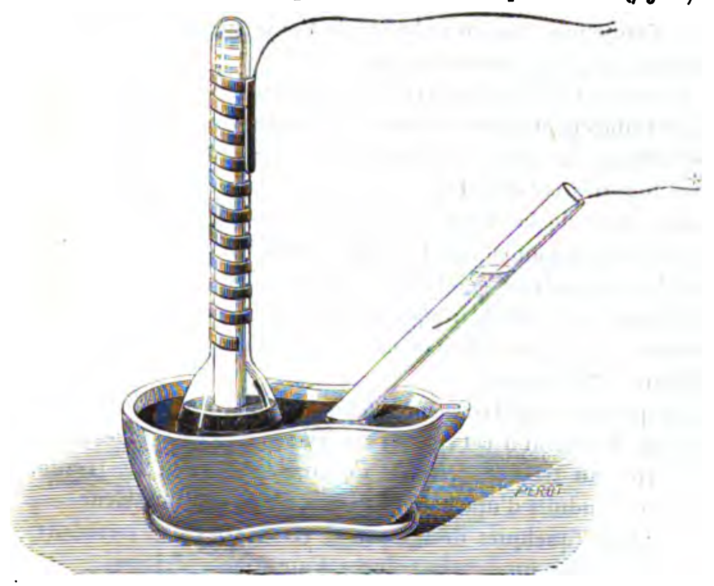


Fig. 4. — Nouveau tube à effluves de M. Berthelot.

Le premier tube-éprouvette est retourné sur la cuve à mercure; on y introduit les gaz et au besoin le liquide sur lesquels doit agir l'effluve. On fait passer ensuite, dans l'intérieur de ce tube, la partie bouchée du tube en V qui est rempli d'eau aiguisée d'acide sulfurique. L'appareil prêt à fonctionner est représenté dans la figure 4. Le ruban de platine du tube-éprouvette et le liquide conducteur du tube en V sont mis en communication avec les pôles d'une bobine de Ruhmkorff; l'effluve jaillit dans le mince espace annulaire compris entre les deux tubes et contenant le gaz et le liquide sur lesquels on veut opérer (1).

(1) Nous devons la communication de ces quatre figures à l'obligeance de la direction du journal *la Nature*, publié par M. Gaston Tissandier, à la librairie Masson. P.

2. *Absorption de l'azote.* — Je crois utile de donner ici quelques nouvelles expériences relatives à l'absorption de l'azote, de façon à démontrer que cette absorption a réellement lieu par les principes constitutifs des tissus végétaux, et cela, soit avec l'azote pur, soit en présence de l'oxygène, c'est-à-dire en opérant avec l'air atmosphérique.

Le papier blanc à filtre (cellulose ou principe ligneux), légèrement humecté et mis en présence de l'azote pur, sous l'influence de l'effluve, en absorbe, dans l'espace de huit à dix heures, une dose très-notable. Il suffit de chauffer ensuite fortement le papier avec de la chaux sodée, pour en dégager une grande quantité d'ammoniaque. Le papier primitif n'en fournissait pas dans les mêmes conditions. L'ammoniaque ne se produit d'ailleurs que vers le rouge sombre, par la destruction d'un composé azoté particulier et fixe, précisément comme avec les carbures d'hydrogène.

La présence de l'oxygène n'empêche pas cette absorption d'azote. Je citerai à cet égard l'expérience que voici : Les tubes de verre, au travers desquels s'exerce l'influence électrique, ayant été enduits d'une couche mince d'une solution sirupeuse de dextrine (quelques décigrammes en tout), j'y ai introduit, sur le mercure, un certain volume d'air atmosphérique.

L'effluve ayant agi pendant huit heures environ, j'ai constaté une absorption de 2,9 centièmes d'azote et de 7,0 d'oxygène, sur 100 volumes d'air primitif. On voit que l'absorption de l'oxygène n'était pas totale dans ces conditions. Comme contrôle, j'ai repris la matière organique demeurée à la surface des tubes, et je l'ai chauffée avec de la chaux sodée ; elle a dégagé en grande abondance, et seulement vers le rouge sombre, de l'ammoniaque : ce qui complète la démonstration. Je n'ai pas trouvé d'ailleurs qu'il se formât ni ammoniaque libre, ni acides azotique ou azoteux en proportion appréciable dans ces conditions. Le phénomène principal est donc la production d'un composé azoté complexe, par l'union directe de l'azote libre avec l'hydrate de carbone mis en expérience : réaction toutefois assimilable à celles qui doivent se produire au contact des matières végétales et de l'air électrisé. Il résulte de ces faits que la fixation de l'azote dans la nature n'est corré-

lative, d'une manière nécessaire, ni de la formation de l'ozone, ni de la production préalable de l'ammoniaqne ou des composés nitreux.

Au contraire, en opérant dans un espace clos et sans l'intervention de l'électricité, M. Boussingault, dont on connaît toute l'habileté, n'a pas réussi à constater l'absorption de l'azote. Mais l'intervention de l'électricité atmosphérique, qui n'agissait pas dans ces essais *in vitro*, me semble de nature à modifier ces conclusions et à rapprocher les résultats qui se passent à la surface du sol de ceux que j'ai observés sous l'influence de l'effluve.

3. *Absorption de l'hydrogène*. — Non-seulement l'azote et l'oxygène sont absorbés par les composés organiques sous l'influence de l'effluve, mais l'hydrogène l'est aussi, et même plus rapidement que l'azote.

Benzine. — 1 centimètre cube de benzine a absorbé ainsi 250 centimètres cubes d'hydrogène, soit deux équivalents environ (ou plus exactement 1,9), avec formation d'un polymère de $C^{12}H^{8}$,

$$n(C^{12}H^{6} + H^{2}) = (C^{12}H^{8})^{n}.$$

Le produit formé retenait encore un peu de benzine inaltérée. Après l'évaporation spontanée de celle-ci à l'air, il reste une substance solide, résineuse, analogue à un vernis desséché, douée d'une odeur forte et désagréable. Chauffée dans une petite cornue, elle se boursoufle sans fondre et se décompose, avec reproduction d'une trace de benzine, d'un premier liquide, soluble sans résidu dans l'acide nitrique fumant et dans l'acide sulfurique fumant (ce dernier ne dégage pas d'acide sulfureux et fournit un acide conjugué entièrement soluble dans l'eau); puis vient un liquide pyrogéné plus épais, et il reste dans la cornue une substance charbonneuse très-abondante, encore hydrogénée.

Térébenthène. — L'essence de térébenthine a absorbé de même, pour $C^{20}H^{16}$, jusqu'à 2,5 équivalents d'hydrogène, avec formation de produits résineux, presque solides et polymérisés.

L'essence de térébenthine, mélangée d'eau et soumise à l'effluve, en présence de l'hydrogène, n'a pas fourni d'hydrate.

Le *carbone pur*, soumis à l'action de l'effluve dans une atmosphère d'hydrogène, n'a fourni ni acétylène sensible ni aucun autre carbure gazeux.

Acétylène. — L'acétylène, mélangé avec deux fois son volume d'hydrogène, s'est condensé à peu près comme l'acétylène pur dans les expériences de M. Thenard; cependant un certain volume d'hydrogène, un cinquième environ de celui de l'acétylène, a disparu simultanément.

4. J'ai été conduit, à cette occasion, à répéter les remarquables expériences de notre éminent confrère, et j'ai pu en vérifier toute l'exactitude : je demande la permission d'y ajouter quelques détails. Le composé brun condensé qui se forme est bien réellement un polymère $(C^4H^2)^n$, car le résidu gazeux (privé de l'excès d'acétylène) s'élevait seulement à deux centièmes de l'acétylène primitif; 100 volumes de ce résidu renfermaient 4 d'éthylène, 4 d'hydrure d'éthylène, et plus de 90 d'hydrogène.

Le polymère solide, chauffé en couche mince dans une atmosphère d'azote, se décompose brusquement et avec dégagement de chaleur : circonstance qui le distingue de tous les autres polymères connus de l'acétylène. Il donne par là naissance à une petite quantité de styrolène (exempt de benzine, ce qui est remarquable), à un carbure goudronneux peu volatil, à un résidu charbonneux encore hydrogéné, enfin à un gaz pyrogéné, dont le volume représentait, dans mon essai, 2 centièmes seulement du volume de l'acétylène primitif. Ce gaz, sur 100 volumes, fournit :

C^4H^2 acétylène régénéré.	4	(soit $\frac{1}{500}$ du gaz originel).
C^4H^4 éthylène.	8	
C^8H^6 crotonylène ou analogue. . . .	20	
C^4H^6 hydrure d'éthylène.	14	
H^2 hydrogène.	54	

Dans d'autres essais, j'ai observé le polymère liquide signalé par M. Thenard : composé qui renferme un carbure dont les réactions sont celles du styrolène, auquel il paraît identique.

J'ai également répété les expériences de M. Thenard et celle de M. Brodie sur la réaction entre l'*oxyde de carbone et l'hydrogène*. Non-seulement il se forme, conformément à leurs

indications, un produit solide, que j'ai trouvé voisin de la formule $(C^4H^3O^3)^n$: $5CO+3H=CO^2+C^4H^3O^3$; le gaz excédant contient de l'acide carbonique, une trace d'acétylène et quelque peu d'un carbure forménique, tel que C^2H^4 ou plutôt $C^4H^6+H^2$.

L'*acide carbonique et le formène*, à volumes égaux, se condensent aussi, comme l'a découvert M. Thenard, en formant un produit caramélique insoluble : j'y ai observé la présence d'une trace d'acide butyrique. Le résidu gazeux contenait un peu d'acétylène et une forte dose d'oxyde de carbone : circonstance qui montre que la réaction est plutôt une oxydation du formène (accompagnée de condensation) qu'une combinaison immédiate de ce gaz avec l'acide carbonique. Mais je n'insiste pas davantage sur ces expériences, dont les résultats sont trop compliqués pour se prêter à une analyse exacte, dans l'état présent de nos connaissances.

Note sur la fermentation des fruits et sur la diffusion des germes des levûres alcooliques; par M. L. Pasteur.

Dans l'ouvrage que je viens de publier sur la bière et les fermentations, j'ai rendu compte d'expériences faciles à reproduire qui prouvent que les germes des levûres alcooliques sont très-abondants sur les grappes de raisins mûrs, très-abondants aussi dans les laboratoires livrés à des recherches sur la fermentation, rares au contraire dans les poussières de l'air atmosphérique extérieur. J'ai établi également que la surface du bois de la grappe est bien plus riche que celle des grains eux-mêmes, que par la dessiccation, à la température ordinaire, les germes de levûres distribués sur les bois des grappes perdent peu à peu, en quelques mois, leur fécondité; enfin que, tant que le nouveau raisin n'est pas mûr, la levûre se montre tout à fait absente à sa surface. Bien plus, dans leur état de parfaite maturité, les raisins sont souvent dans l'impossibilité de fermenter quand on les écrase par petites parties au contact de l'air. Cette impossibilité, dans ces conditions, de la fermentation d'un fruit dont le jus est si éminemment propre

à la fermentation, s'observe surtout avec les raisins qui ont poussé dans des serres et qu'on récolte au mois d'avril ou de mars; on peut la constater en toute saison sur des portions de grappes de raisins conservés par la méthode de Thomery.

On connaît l'industrie de Thomery pour conserver les raisins pendant plusieurs mois après la récolte. Chaque grappe est détachée du cep munie du rameau qui la porte, et celui-ci est introduit dans un petit bocal où il y a de l'eau ordinaire avec un morceau de charbon au fond. La grappe pend au dehors du flacon. Grâce à l'emploi du charbon, l'eau ne se putréfie pas, de telle sorte que le bois de la grappe, les grains qu'elle porte et le rameau ne peuvent se dessécher. Les grains sont si peu flétris sur leurs grappes qu'on croirait que celles-ci viennent d'être cueillies lorsqu'on les livre en boîte pour la vente dans les mois d'hiver et de printemps. Dans ces conditions de conservation de l'humidité dans le bois de la grappe et dans les grains, la levûre, répandue à leur surface, garde assez sa vitalité pour que la fermentation puisse avoir lieu quand on écrase plusieurs grappes ou fragments de grappes; mais parmi ces derniers il en est toujours qui ne fermentent pas quand on répète plusieurs fois les essais. Pour compléter ces observations, j'ai entrepris, avec l'aide de M. Chamberland, agrégé-préparateur à l'École normale supérieure, de nouvelles expériences sur les fraises, les cerises, les groseilles. De même que les raisins, ces fruits, avant leur maturité, n'ont pas montré de germes féconds de levûre alcoolique. Ils ne fermentent pas si on les écrase au contact de l'air et surtout ils ne font pas fermenter des jus sucrés dans lesquels on les submerge entiers ou écrasés. Des moisissures apparaissent, plus ou moins variées, mais pas de levûre proprement dite. Des cellules de *dematium* se montrent constamment comme si cette plante devait plus tard etre celle d'où sortiront les cellules de levûres alcooliques au moment de la maturité. Comme pour les raisins, ces mêmes fruits mûrs fermentent quand on les réunit en certain nombre. Si l'on opère sur ces mêmes fruits plus ou moins isolés, la fermentation se déclare ou ne se déclare pas suivant qu'il y a présence ou absence de germes féconds de levûre.

A l'époque de l'année où nous nous trouvons présentement,

les germes des levûres alcooliques réapparaissent sur les arbres fruitiers et peut-être sur d'autres plantes. Dans une immense ville comme Paris, le commerce des cerises, des fraises, des groseilles se fait sur une grande échelle. On manipule des fruits de tous côtés; la température est, en outre, élevée et favorable aux fermentations. L'air des rues de Paris doit vraisemblablement contenir en ce moment beaucoup de germes de levûres. Si les fermentations constituaient des maladies, on pourrait dire que, dans Paris, actuellement, il y a des épidémies de fermentations. Voici comment on peut constater facilement la présence des germes de levûre dans l'air que nous respirons à Paris en ce moment : on expose en plein air, sur une terrasse par exemple (terrasse de mon laboratoire, rue d'Ulm), un moût sucré, dans des cuvettes en porcelaine, peu profondes, à fond plat, bien purgées au préalable, par la chaleur, de tous germes d'organismes étrangers. Le moût de raisin conservé convient très-bien pour ces expériences. Après vingt-quatre ou quarante-huit heures, on verse le contenu de chaque cuvette dans un ballon à long col sortant de l'eau bouillante. Ce transvasement est indispensable pour bien constater ensuite la fermentation du moût. Si le moût restait dans les cuvettes où l'eau d'évaporation serait remplacée de temps à autre par de l'eau qui aurait bouilli, la fermentation serait masquée le plus souvent par un développement exagéré de moisissures. En opérant sur douze cuvettes de 200 centimètres carrés de surface environ, et un égal nombre de ballons, par un air un peu agité, on est à peu près sûr d'obtenir la fermentation dans plusieurs ballons, si l'exposition à l'air dure seulement quarante-huit heures, ce qui amasse, il est vrai, une assez grande quantité de poussières au fond de chaque cuvette. Les levûres qui prennent naissance le plus ordinairement sont celles qu'on trouve le plus abondamment à la surface de nos fruits domestiques (*S. past.*, *S. apic.*, *S. ellips.*, et une levûre sphérique très-voisine du *S. ellips.*). Le *mycoderma vini* ou *cerevisiæ* et les torulas aérobies ressemblant aux levûres sont également fréquents, ce qui se comprend aisément, car ce ne sont, suivant moi, originairement que des cellules de *dematium*.

En hiver, ces expériences ne donneraient pas du tout les mêmes résultats et réussiraient rarement.

On peut encore recueillir les poussières en suspension dans l'atmosphère à l'aide de bourres de coton ou d'amiante, traversées par un courant d'air produit par l'aspiration d'une trompe à eau, bourres que l'on place ensuite dans des moûts sucrés. Cette disposition laisse à désirer. Par l'emploi des cuvettes, les germes de la levûre se préparent tout de suite, après leur chute, pour la germination, au contact de l'air dissous à saturation dans le moût. Lorsque celui-ci est placé ensuite dans les ballons à long col, ce qui supprime l'accès facile de l'air, les spores des moisissures, gênées dans leur développement, ne sauraient plus s'opposer efficacement à la multiplication des cellules de la levûre, qui, en trois ou quatre jours, est assez développée pour qu'il y ait fermentation sensible. Les bourres de coton, plongées dans le moût, donnent la fermentation, mais plus rarement, toutes choses égales, que si l'on opère avec les cuvettes, comme il vient d'être dit. Autrefois, dans des essais répétés, peut-être il est vrai avec des poussières de l'hiver, je n'avais pas obtenu la fermentation. (Voir mon mémoire de 1862 *Sur les générations dites spontanées.*)

Sur la génération intracellulaire du ferment alcoolique; par M. L. Frémy.

La lecture qui vient d'être faite par M. Pasteur m'oblige à communiquer immédiatement une observation qui ne devait trouver place que dans le mémoire que je publierai plus tard sur la fermentation alcoolique.

Parmi les expériences que j'oppose à la théorie de la *panspermie atmosphérique*, soutenue par M. Pasteur, celles que je considère comme décisive se rapportent *aux fermentations intracellulaires*, c'est-à-dire à ces altérations qui se produisent dans l'intérieur des tissus où les poussières de l'air ne pénètrent pas.

En continuant mes études sur la fermentation intracellulaire

des différents fruits, j'ai examiné récemment des cerises qui étaient en expérience depuis le 15 juin.

A cette époque, des cerises sucrées et très-saines ont été soumises d'abord à un lavage prolongé, qui les a débarrassées des poussières qu'elles pouvaient retenir sur leur pellicule extérieure : elles ont été introduites ensuite dans un flacon à deux tubulures et exposées à un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que l'atmosphère du flacon fût formée d'acide carbonique pur, entièrement absorbable par la potasse; le tube qui amenait l'acide carbonique a été fermé alors à la lampe pendant le dégagement du gaz; les cerises se trouvaient donc ainsi dans un flacon rempli d'acide carbonique.

J'ai disposé de la même manière une série d'autres flacons, dans lesquels l'acide carbonique était remplacé par l'hydrogène. Dans ces conditions, la fermentation intracellulaire des cerises s'est produite très-rapidement, et j'ai constaté, dans tous les flacons, le dégagement presque immédiat de l'acide carbonique.

Un de ces flacons a été ouvert le 15 juillet; les cerises qu'il contenait étaient dures et, dans la plupart des cas, ne présentaient pas de déchirures sur leur pellicule extérieure; seulement les membranes des cellules intérieures étaient opaques et comparables à celles qui auraient été plongées dans l'eau-de-vie; le fruit avait perdu absolument sa saveur sucrée et était devenu alcoolique; en distillant le suc du fruit, j'en ai retiré des quantités considérables d'alcool.

Soumettant ensuite à l'observation microscopique les cellules du fruit et le suc qu'elles contenaient, j'ai trouvé, dans ces cellules, même dans les plus profondes qui se rapprochaient du noyau, des grains très-abondants et parfaitement organisés de levûre alcoolique.

Ce ferment alcoolique a été extrait et mis en présence du sucre, dont il a déterminé rapidement la fermentation.

Il résulte donc de cette expérience que des fruits placés dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène éprouvent la fermentation alcoolique, et que, dans la fermentation intracellulaire qui se produit, il s'engendre des quantités considé-

rables d'un ferment organisé qui peut lui-même produire la fermentation du sucre.

Si l'on veut bien examiner, sans prévention, l'observation que je viens de décrire, on reconnaîtra, je l'espère, qu'elle est absolument inexplicable dans la théorie de M. Pasteur, tandis qu'elle confirme entièrement celle que je soutiens.

Elle prouve, en effet, que les poussières de l'air ne jouent aucun rôle dans la génération intracellulaire du ferment alcoolique, qui est produit sous des influences diverses, soit par les cellules mêmes, soit par ces corps organisés vivants, souvent gélatineux, que j'ai nommés *hémi-organisés* et que les botanistes appellent *plasmatiques*.

En étudiant la fermentation intracellulaire des cerises, j'ai reconnu que le ferment alcoolique qui s'engendre éprouve, avec le temps, quelques-unes des transformations qui ont été si bien décrites par M. Trécul : les grains changent de forme et s'allongent. Je reviendrai dans une autre communication sur ce phénomène intéressant.

A la suite de la communication de M. Frémy, MM. Joubert et Chamberland ont entrepris des expériences sur la fermentation des fruits (cerises, prunes, groseilles, etc.), plongés dans le gaz acide carbonique. Ils ont indiqué les précautions qu'ils ont prises et ils affirment que l'examen microscopique de l'intérieur du fruit ne leur a jamais montré de cellules de levûre. On aperçoit bien dans le champ quelques cellules rondes à granulations, mais on les rencontre également, ajoutent-ils, dans les fruits qui n'ont pas été plongés dans le gaz acide carbonique. La pulpe extraite avec les soins nécessaires, introduite dans du moût de raisin, ne le fait pas fermenter. La contradiction entre les résultats de M. Frémy et ceux des auteurs est donc absolue.

De la rhodéine, réaction nouvelle de l'aniline; par M. E. Jacquemin.

La réaction classique de l'hypochlorite de chaux sur l'ani-

line, connue depuis la découverte de cet alcaloïde, ne dépasse pas comme sensibilité $\frac{1}{6000}$ d'après Dragendorff. J'ai pu reculer la limite de sensibilité en me servant de l'hypochlorite de soude et démontrer, il y a deux ans, que $0^{gr},01$ d'aniline dilué dans 100 centimètres cubes d'eau donne encore une nuance violette prononcée, ce qui revient à dire que 1 gramme d'aniline colorerait ainsi par ce réactif 10,000 grammes ou 10 litres d'eau.

Lorsque l'aniline ou ses sels sont à un état de dilution plus considérable, soit $0^{gr},01$ sur 200 grammes d'eau, les hypochlorites ne donnent plus qu'une teinte légèrement brune, sans caractère ; et, quand ce centigramme d'aniline est dissous dans 500 centimètres cubes d'eau, les mêmes agents chimiques, à la même dose de dix à quinze gouttes, ne produisent aucun effet visible ; l'eau conserve sa limpidité, reste parfaitement transparente.

Je viens de découvrir une réaction de l'aniline vingt-cinq fois plus sensible que la précédente, et précisément applicable aux cas où la limite de sensibilité des hypochlorites paraissait épuisée. En effet, lorsqu'on ajoute alors, que la liqueur soit incolore ou brune, quelques gouttes d'une solution très-étendue de sulfure ammonique (une goutte sur 30 centimètres cubes d'eau), on voit se développer une magnifique coloration rose plus ou moins foncée, suivant le degré de dilution de l'aniline.

Cette réaction est encore très-manifeste dans une eau qui ne renferme que 4 milligrammes d'aniline par litre, soit quatre millionièmes de gramme par centimètre cube, ce qui me porte à affirmer que 1 gramme d'aniline, par l'effet de l'hypochlorite de soude et d'un sulfure alcalin, devient capable de colorer en rose 250,000 grammes d'eau ou 250 litres, et que par conséquent la sensibilité atteint $\frac{1}{250000}$.

Le nuance de ce nouveau dérivé de l'aniline ne peut être comparée qu'à celle de la rose : de là le nom de *rhodéine* que je propose pour le désigner, en attendant la possibilité de l'isoler et de l'étudier. La rhodéine, dans les conditions où je l'ai obtenue, est très-fugace, et disparaît presque instantanément quand on ajoute un excès de sulfure.

L'eau chlorée en produit certainement, peut-être parce qu'elle renferme un peu d'acide hypochloreux, mais son apti-

tude à cette génération n'est pas comparable à celle d'un hypochlorite. Les oxydants directs ne conduisent point à ce résultat; ainsi, quand on fait virer du sulfate d'aniline au pourpre par l'acide plombique, l'addition d'un sulfure ne donne qu'un précipité violet brun à étudier. L'hypobromite possède une action spéciale, que j'indiquerai dans une prochaine communication, bien différente de celle de l'hypochlorite.

Les sulfures ou polysulfures ont de même seuls le privilége de produire la rhodéine en agissant sur l'aniline préalablement transformée par l'hypochlorite : la substitution d'un sulfite ou d'un hyposulfite ne donne rien.

Enfin nulle autre base que l'aniline ne fournit de rhodéine : ainsi la diphénylamine, la toluidine, traitées successivement par l'hypochlorite de soude et le sulfure ammonique, ne produisent rien de semblable.

Sur la fermentation de l'urine; par MM. PASTEUR et J. JOUBERT.

Après avoir rappelé les travaux de MM. Dumas, Liebig, Van Thiegem, Gosselin et Albert Robin, sur la fermentation de l'urine, les auteurs exposent les recherches de M. Musculus.

Les choses en étaient là lorsque, au mois de janvier de cette année, parut dans les *Comptes rendus* de l'Académie une note d'un habile chimiste de Strasbourg, M. Musculus, qui vint changer le cours des idées, au sujet de la fermentation de l'urine normale et des urines pathologiques. M. Musculus a retiré en effet des urines rendues par les malades atteints de catarrhe de la vessie une matière précipitable par l'alcool, mais soluble dans l'eau, qui transforme l'urée en carbonate d'ammoniaque, à peu près comme la diastase transforme l'amidon en dextrine et en glucose. Toute urine susceptible de devenir ammoniacale renfermerait, suivant M. Musculus, ce ferment soluble, et si une urine n'en contenait pas, elle se conserverait au contact de l'air, même en été, pendant plusieurs mois. Dès lors M. Musculus se crut autorisé à formuler comme il suit ses conclusions :

« Il faut donc admettre, dit-il, suivant l'opinion ancienne, que le mucus de la vessie agit comme ferment... » « Le ferment de l'urée n'a aucune des propriétés qui caractérisent les ferments organisés. Il a au contraire beaucoup de ressemblance avec les ferments solubles, tels que la diastase, la salive et le suc pancréatique ».

A peine la note de M. Musculus avait-elle paru, que nous nous empressâmes, M. Joubert et moi, de chercher à contrôler les assertions qu'elle renferme. La principale de ses assertions est parfaitement exacte : il existe un ferment soluble capable de transformer l'urée en carbonate d'ammoniaque à la température ordinaire. Quant aux déductions de M. Musculus, qui intéressaient au plus haut degré les observations antérieures, elles sont toutes controuvées. Le mémoire de M. Van Tieghem, les observations qui lui avaient servi de point de départ, restent entières. Toutes les fois que l'urée ou l'urine deviennent ammoniacales, il y a présence et développement d'un organisme microscopique. L'urine normale, quand elle ne renferme pas le germe de ce ferment, conserve son acidité indéfiniment au contact de l'air; mais où donc est la conciliation possible de ces faits avec le fait vrai et nouveau découvert par M. Musculus? Le voici : le ferment soluble de M. Musculus est produit par le petit ferment organisé de l'urée. Le maximum de la production du ferment soluble coïncide même avec l'absence de l'urée dans les liqueurs urinaires ou autres où le ferment organisé se nourrit et se multiple. Tel est le principal résultat du travail que nous avons l'honneur de présenter à l'Académie.

Les physiologistes feront sans doute la remarque qu'on a ici le premier exemple d'un ferment organisé, autonome, cultivable dans les liquides quelconques, sous la seule condition que ceux-ci soient propres à sa nutrition, et pouvant former pendant son développement une matière soluble susceptible de déterminer la fermentation même que l'être microscopique engendre. La diastase n'est pas formée par des cellules autonomes; il en est de même de la pepsine, de la synaptase, des ferments solubles du pancréas, etc...

Au point de vue des applications à la thérapeutique, les

médecins et les chirurgiens doivent être plus que jamais convaincus de la nécessité d'empêcher l'introduction, de l'extérieur à l'intérieur du corps, des germes du ferment organisé des urines ammoniacales, et surtout de s'opposer au développement de ces germes lorsqu'ils ont pénétré dans la vessie.

A la suite de cette communication on a fait observer à MM. Pasteur et Joubert qu'ils n'avaient fait qu'une hypothèse et qu'ils n'avaient nullement démontré que le ferment soluble est produit par ce qu'ils appellent le ferment organisé des urines ammoniacales. Ils ont cru alors devoir ajouter l'expérience suivante qu'ils considèrent comme une preuve décisive, mais sur laquelle il importe de faire des réserves. Qu'on sème le ferment organisé pur dont il s'agit dans un liquide nutritif, par exemple dans une décoction aqueuse de levûre de bière, sans aucune addition d'urée, le ferment organisé se multiplie. On filtre et l'on précipite par l'alcool. Le précipité recueilli contient le ferment soluble de M. Musculus, prêt à transformer en carbonate d'ammoniaque une solution aqueuse d'urée. L'absence d'urée dans le milieu nutritif où se propage le ferment organisé empêche le ferment soluble de se détruire pendant sa formation. Les conditions de cette expérience permettent d'établir en outre, suivant les auteurs : 1° que l'urée n'est pas nécessaire à la production du ferment organisé; 2° que le ferment peut prendre naissance dans un tout autre milieu que l'urine, en dehors de toute présence de mucus vésical.

Observations sur la communication de M. Pasteur et sur la théorie des fermentations; par M. Berthelot.

J'ai écouté avec le plus vif intérêt les observations et les théories de notre éminent confrère, M. Pasteur, sur le mode de formation et le rôle du ferment soluble découvert par M. Musculus, ferment sécrété par le végétal mycodermique qui provoque l'hydratation et le dédoublement de l'urée.

Je suis heureux de signaler l'analogie de ces observations et de ces vues avec celles que j'avais énoncées moi-même, en 1860, sur le mode de formation et le rôle du ferment glucosique, ferment soluble, sécrété par la levûre de bière, et qui provo-

que l'hydratation et le dédoublement du sucre de canne. Je demande la permission de rappeler à l'Académie quelques lignes tirées de mon travail :

« Bref, dans les cas énumérés ci-dessus, et qui sont relatifs à des ferments solubles, on voit clairement que l'être vivant n'est pas le ferment; mais c'est lui qui l'engendre. Aussi les ferments solubles, une fois produits, exercent-ils leur action indépendamment de tout acte vital ultérieur; cette action ne présente de corrélation nécessaire à l'égard d'aucun phénomène physiologique. J'insiste sur ces mots pour ne laisser aucune équivoque sur ma manière d'envisager l'action des ferments solubles. Il est d'ailleurs évident que chacun de ces ferments peut être formé de préférence, sinon même exclusivement, par tel ou tel animal ou végétal déterminé : cet être organisé produit et multiplie le ferment qui lui correspond, au même titre et de la même manière qu'il produit et multiplie tous les autres principes immédiats chimiquement définis qui le constituent. De là le succès des très-importantes expériences de M. Pasteur sur l'ensemencement des ferments, ou plutôt, à mon avis, des êtres organisés qui sécrètent les ferments véritables. »

Je ne prétends pas d'ailleurs étendre ces vues à tous les ferments sans exception, le mode d'action chimique des ferments organisés étant demeuré fort obscur pour tous les cas où l'on n'a pas réussi à en extraire certains principes solubles, dans lesquels se trouve concentrée leur action spécifique.

De l'action des hypochlorites de soude et de chaux sur l'urée; par M. Yvon.

Le *Journal de pharmacie et de chimie*, dans son numéro de juillet 1876, reproduit un procédé de dosage de l'urée publié par M. Jaillard dans les *Mémoires de pharmacie militaire*. S'il faut en croire ce recueil, le procédé en question serait beaucoup plus simple et plus exact que tous ceux publiés jusqu'ici. Je me permettrai de faire à ce sujet les remarques suivantes.

Lorsque j'ai publié, il y a déjà quelques années, le procédé

de dosage de l'urée par *l'hypobromite de soude*, j'avais étudié et comparé les procédés jusqu'alors connus. La décomposition de l'*urée* par l'*hypochlorite de soude*, réaction qui sert de base au procédé de Lecomte, est loin d'être complète; tout l'azote n'est pas dégagé. Un décigramme d'urée ne fournit dans ces conditions que 34 centimètres cubes de gaz au lieu de 37 que la théorie indique. Cette réaction ne s'accomplit qu'avec l'aide de la chaleur; lorsqu'elle est terminée, on doit mesurer le gaz et effectuer les corrections de température et de pression, et enfin calculer l'*urée* en prenant pour base le chiffre 34 centimètres cubes d'azote au lieu de 37 pour correspondre à un décigramme d'urée.

En étudiant l'action de l'*hypobromite de soude*, je me suis assuré que ce réactif dégage *tout l'azote* contenu dans l'*urée*; j'ai obtenu exactement les 37 centimètres cubes indiqués par la théorie; cette décomposition se fait très-*rapidement* et à *froid*. M. Jaillard aurait donc pu trouver un réactif aussi exact, mais non davantage. Grâce à la rapidité et à la sûreté d'action de l'hypobromite de soude, j'ai pu, et ce n'est pas là le point le moins important, supprimer les corrections de température et de pression et les remplacer par la décomposition d'un poids connu d'urée, par exemple *un* centigramme. On connaît dès lors le volume d'azote dégagé par ce poids d'urée dans les conditions de température et de pression où l'on opère, et c'est ce chiffre qui servira de base dans le calcul que l'on doit effectuer.

Je termine cette petite digression entièrement nécessaire pour commenter le procédé de M. Jaillard. Ce procédé ne consiste que dans la substitution de l'hypochlorite de chaux à celui de soude. La disposition et le mode opératoire sont à très-peu près ceux indiqués par le Dr Davy (1).

Le mode opératoire est en réalité un point peu important; examinons donc l'action de l'hypochlorite de chaux en solution concentrée sur l'urée. Tout d'abord, je m'étonne de la latitude que l'auteur s'accorde au début. Un décigramme d'urée,

---

(1) Voir Boymond, *De l'urée*, 1872.
Yvon, *De l'analyse de l'urine*, Asselin, 1875.

dit-il, dégage 36 centimètres cubes d'azote ou théoriquement 37cc,15. Or un décigramme d'urée renferme 37 centimètres cubes d'azote, et s'il n'en dégage que 36, il faut en accuser un réactif imparfait tel qu'un hypochlorite. Il ne suffit pas ensuite de déterminer le volume de l'azote pour approprier la quantité d'urée qui l'a fourni, il faut, même pour une analyse approximative, tenir compte des conditions de température et de pression, ou bien opérer comme je l'ai indiqué.

Le procédé de M. Jaillard se réduisant à la substitution de l'hypochlorite de chaux à celui de soude, voyons si cette substitution offre tous les avantages indiqués par l'auteur.

Je viens une fois encore de comparer l'action de l'*hypobromite de soude* sur l'urée à celle de l'*hypochlorite de chaux et de soude*, et voici les résultats de mes expériences.

Il est aujourd'hui établi et parfaitement démontré que l'action de l'hypobromite de soude sur l'urée est complète; c'est-à-dire que ce réactif dégage 37 centimètres cubes d'azote à 0 degré et à 760 pour un décigramme d'urée; tel est le point de départ de mes expériences.

J'ai préparé une solution d'urée à un titre quelconque dont 1 centimètre cube dégageait par l'action de l'hypobromite de soude 37div,5 d'azote, la température étant de 21 degrés et la pression atmosphérique de 0m,758. Je cite ces conditions de l'expérience, bien que je n'aie pas eu à en tenir compte dans les rapports que j'ai cherché à établir.

J'ai fait ensuite une solution d'*hypochlorite de soude* assez concentrée en prenant :

Hypochlorite de chaux.	40	grammes
Carbonate de soude.	80	—
Eau.	300	—

La solution d'urée précédente traitée par celle d'hypochlorite de soude n'a dégagé que 25 divisions d'azote à la température de 21 degrés, sans agitation après une demi-heure de contact ou bien en 10 minutes, grâce à une agitation fréquente.

Fait très-curieux à signaler et sur lequel j'espère revenir plus tard, l'hypobromite de soude ajouté à ce mélange qui a dégagé 25 divisions d'azote n'en fait pas dégager davantage, bien qu'il en reste encore 37,5 — 25 = 12div,5. Il est permis de

supposer que l'action de l'hypochlorite de soude sur l'urée est complexe.

Cette *urée* est décomposée ; une partie de l'azote se dégage, tandis que l'autre reste engagée dans une combinaison secondaire, laquelle est inattaquable par l'hypochlorite de soude aussi bien que par l'hypobromite. Cette supposition ne paraîtra pas invraisemblable, si l'on veut bien se souvenir que tous les corps azotés de l'urine ne dégagent pas tout leur azote au contact de l'hypobromite; par exemple l'acide urique n'en dégage que la moitié.

Cette même solution d'urée traitée à 100 degrés par l'hypochlorite de soude dans un appareil Dalton dégage 34 divisions d'azote. Même résultat à la température ordinaire, mais après douze heures de contact.

Ce dernier résultat concorde parfaitement avec ceux annoncés par M. Lecomte.

Action de l'*hypochlorite de chaux*.

Je me suis servi de la solution suivante :

Hypochlorite de chaux.	50 grammes
Eau.	250 —

J'ai opéré une solution d'urée dégageant par l'action de l'hypobromite de soude, 42 divisions d'azote par centimètre cube.

Cette solution est traitée par l'hypochlorite de chaux; la réaction, d'abord assez vive, se ralentit; au bout de 10 minutes le volume du gaz dégagé occupe 29 divisions. Si l'on agite le tube, le mercure est attaqué avec la plus grande facilité et est transformé en une poudre noirâtre (oxychlorure) qui bientôt devient *rouge brique,* surtout si l'agitation dure un certain temps.

Toujours dans la même expérience, mais après 4 *heures d'action*, le volume du gaz dégagé est de 41 divisions; il est même porté à 43 après 12 heures de contact. Cette réaction s'est effectuée à froid. Le volume du gaz dégagé étant plus considérable que celui de l'azote contenu dans l'urée (42), il était évident pour moi qu'il s'était dégagé de l'oxygène. En ffet, l'introduction d'une baguette de phosphore a donné lieu

à une absorption de gaz dont le volume a sensiblement diminué de 2 divisions. En opérant à chaud dans un appareil de Dalton, j'ai obtenu 46 divisions de gaz, lequel a été ramené à peu près au même volume que dans l'expérience précédente par l'introduction d'une baguette de phosphore.

Dans une seconde série d'expériences, une solution d'urée dégageant par l'action de l'hypobromite de soude 59 divisions d'azote a donné par l'hypochlorite de chaux, à froid, 57 divisions, et à chaud dans un appareil de Dalton, 62[div],5, lesquelles ont été réduites à 61 par l'introduction d'une baguette de phosphore,

Autre série d'expériences : l'hypobromite de soude dégage 37 divisions d'azote, tandis que l'hypochlorite de chaux n'en dégage que 35.

J'ai opéré ensuite avec une solution plus concentrée.

Hypochlorite de chaux.............	60 grammes
Eau......................	250 —

Une solution d'urée dégageait par l'hypobromite de soude 31 divisions d'azote et avec cet hypochlorite de chaux, j'ai obtenu des nombres variant de 27,5 à 30 divisions. En opérant à chaud dans un appareil de Dalton avec cette solution plus concentrée, j'ai pu dégager jusqu'à 40 divisions de gaz.

En un mot, à froid, j'ai toujours obtenu moins de gaz que la théorie n'en indique ; à chaud, j'en ai au contraire recueilli un excès.

Je me suis assuré également que la créatine était décomposée par l'hypochlorite de chaux. Si maintenant nous comparons les résultats obtenus, nous voyons que :

1° L'*hypobromite de soude* dégage à froid tout l'azote de l'urée ;

2° L'*hypochlorite de soude* dégage à froid environ 67 p. 100 et à chaud 92 p. 100 de l'azote contenu dans l'urée;

3° L'*hypochlorite de chaux* dégage à froid environ 94,5 p. 100 de l'azote de l'urée. Ce chiffre ne m'a pas paru constant et peut varier de 1 à 2 p. 100 en plus ou en moins suivant la température extérieure, la durée de l'expérience, etc. A chaud, l'hypochlorite de chaux a toujours dégagé plus de gaz que la quantité d'urée soumise à l'expérience ne renfermait d'azote.

En résumé, dans l'analyse de l'urée par la décomposition de ses éléments, l'hypochlorite de chaux ne peut donner de résultats exacts; pour une analyse approximative, il est préférable à l'hypochlorite de soude parce qu'il agit à froid et avec une plus grande rapidité.

Sur la décomposition par la lumière d'une solution d'iodure de potassium; par M. BATTANDIER, pharmacien en chef de l'hôpital civil d'Alger.

Plusieurs chimistes ont constaté qu'une solution d'iodure de potassium jaunissait sous l'influence de la lumière solaire, et arrivait, au bout de peu de temps, à contenir de l'iode libre. D'après M. Vidau (*Journal de pharmacie et de chimie*, 1874), cette décomposition serait due à la lumière seule, et l'air n'interviendrait nullement dans le phénomène. Ayant cherché à vérifier ce fait, je suis arrivé à des résultats différents; les expériences suivantes me paraissent convaincantes :

J'ai pris une solution d'iodure de potassium pur, ou au dixième. J'en ai exposé :

Une première partie à la lumière solaire dans l'air;

Une deuxième partie à la lumière solaire dans le vide,

Et une troisième partie à l'air et dans l'ombre.

Il n'y a eu décomposition que dans le premier cas seulement. La liqueur a d'abord jauni, puis, au bout de trois jours, elle a cédé au chloroforme une petite quantité d'iode, qui est allée en augmentant graduellement.

Ces expériences répétées trois fois, pendant quinze jours chaque fois, ont donné le même résultat.

J'ai donc été conduit à admettre la nécessité de l'intervention de l'air. Pour préciser davantage, j'ai exposé la même solution :

1° A l'air et à la lumière solaire;

2° A l'air et à la lumière solaire, après ébullition;

3° A l'air et à la lumière solaire, après y avoir fait passer un courant d'acide carbonique pur ;

4° A l'air et à la lumière, avec un peu de chlorure de baryum;

5° A l'air et à la lumière, avec un peu de potasse caustique;

6° A la lumière solaire et dans l'air confiné privé d'acide carbonique par la chaux;

7° A la lumière solaire et dans l'acide carbonique privé d'air.

Dans les expériences n°s 4, 5, 6, je n'ai pas eu de décomposition appréciable. Dans l'expérience n° 7, au contraire, elle a été si vive, qu'en deux heures la solution était déjà très-sensiblement jaune, et elle s'est ensuite foncée de plus en plus. Dans l'expérience n° 3, la décomposition a été un peu moins vive; moins vive encore dans le n° 1 et moins encore dans le n° 2.

De tous ces faits, je crois pouvoir conclure que la lumière solaire et les acides de l'air, et spécialement l'acide carbonique, sont les agents principaux de cette décomposition. Elle résulte probablement de la mise en liberté d'un peu d'acide iodhydrique.

M. Vidau a vu la décomposition avoir lieu en présence d'un excès de potasse caustique. Je crois que l'on pourrait, dans ce cas, l'attribuer à l'ozone. Un fait curieux, et qui pourrait se rattacher à cette hypothèse, c'est que j'ai constaté que mes solutions altérées jouissaient de propriétés décolorantes marquées (sur des fleurs de salvia coccinea), propriétés que j'ai retrouvées dans l'iodure décomposé par l'ozone, et dans une liqueur obtenue en saturant une solution de potasse par l'iode, liqueur qui, comme on le sait, contient de l'hypoïodite. Une solution d'iode ne jouissait point dans les mêmes conditions de ces propriétés décolorantes. Y avait-il eu oxydation de l'iodure soit par absorption d'oxygène, soit, moins probablement, par réduction de l'acide carbonique? Ou ces propriétés décolorantes étaient-elles simplement dues à l'état naissant de l'iode? Je ne sais; je compte, du reste, revenir sur la question, ainsi que sur l'action de la lumière sur les divers iodures.

Action du phosphore sur les iodates, en présence de l'oxygène de l'air; par M. I. CORNE, pharmacien élève à l'École d'application de médecine et de pharmacie militaires.

J'avais annoncé dans ce recueil (t. XXII, p. 425) que la réduction de l'iode observée en mettant un fragment de phosphore en contact avec la solution d'un iodate était due, non à l'action du phosphore, mais à celle de l'acide phosphatique.

M. Pollacci a publié depuis (t. XXIII, p. 178) une série d'expériences en contradiction formelle avec les miennes. Ce chimiste n'a sans doute pas tenu compte de l'action capitale exercée par l'oxygène de l'air sur le mélange de phosphore et d'iodate.

Le phosphore, corps éminemment avide d'oxygène, est en effet incapable d'enlever ce dernier à l'acide iodique, composé peu stable; mais en présence de l'oxygène libre, il donne rapidement naissance à un composé d'oxydation susceptible de réduire cet acide iodique : c'est ce qui résulte nettement des deux expériences suivantes :

1re *expérience.* — Je construis un baromètre à cuvette, en prenant toutes les précautions indiquées, puis, à l'aide d'une pipette recourbée, j'introduis successivement dans la chambre barométrique une solution d'iodate de potasse *pur*, de l'empois d'amidon et du chloroforme, ces trois liquides ayant été préalablement purgés d'air par l'ébullition.

Cela fait, je verse sur le mercure de la cuvette une quantité d'huile de naphte suffisante pour qu'après y avoir plongé un bâton de phosphore, je puisse facilement prendre à l'intérieur de celui-ci une lamelle que j'introduis ensuite dans la chambre barométrique.

L'appareil, ainsi construit et abandonné à lui-même pendant vingt-six heures, n'a pas donné trace de coloration bleue, malgré de nombreuses agitations. Ces agitations étaient peu nécessaires, du reste, puisque le chloroforme, directement en contact avec l'iodate, dissout une quantité suffisante de phosphore pour produire la réaction si celle-ci était possible. Au

contraire, la réaction s'est nettement accusée cinq minutes après l'introduction de quelques bulles d'air dans l'appareil. Dix minutes plus tard, cette réduction semblait être complète.

2e *expérience.* — Cette expérience est basée sur la propriété que possède l'essence de térébenthine d'empêcher l'oxydation du phosphore. Dans un tube à essai (tube n° 1), j'introduis une certaine quantité de mercure et une lamelle de phosphore; puis bouchant l'extrémité avec le doigt, je renverse ce tube et le plonge par cette extrémité dans un verre à expériences contenant du mercure; alors, retirant le doigt, le mercure s'arrête en un certain point du tube, que je marque exactement à l'aide d'une bande de papier.

Avec un deuxième tube à essai (tube n° 2), je répète la série des opérations que je viens d'indiquer, avec cette différence seule que cette fois je plonge le fragment de phosphore dans l'essence de térébenthine avant son introduction dans le tube. Au bout de vingt-quatre heures, je constate que le niveau du mercure s'est élevé dans le tube n° 1, tandis qu'il est resté parfaitement stationnaire dans le tube n° 2.

Ces deux conditions, strictement nécessaires pour la réussite de l'expérience, étant bien réalisées, je fais passer dans les deux tubes, à l'aide d'une pipette recourbée, la solution d'iodate de potasse et l'empois d'amidon : la coloration bleue est immédiate dans le tube n° 1, tandis qu'elle ne se produit pas dans le tube n° 2. Ce dernier tube, conservé ainsi pendant huit jours, n'a pas donné trace de réduction.

Ces deux expériences m'autorisent à conclure : 1° *que l'action du phosphore sur les iodates est absolument nulle;* 2° *que la réduction de ces iodates est consécutive à une oxydation du phosphore.*

Cette oxydation donne naissance à un composé phosphoré réducteur que l'eau dissout; si donc on vient, ainsi que je l'ai indiqué autrefois, à verser cette eau phosphorée dans la solution d'un iodate, on observe immédiatement la mise en liberté de l'iode.

Les chimistes admettent dans l'eau phosphorée l'existence de trois corps : le phosphore, l'acide phosphorique et l'acide phosphoreux. Le phosphore n'a pas d'action réductrice sur les

iodates, je crois l'avoir suffisamment démontré; l'acide phosphorique n'en a également pas ; reste l'acide phosphoreux. Est-ce cet acide phosphoreux ou un autre composé oxygéné du phosphore qui opère la réduction? C'est ce que je ferai connaître dans un travail qui, en ce moment, n'est que commencé.

Note sur l'emploi des sulfures alcalins dans le travail des peaux; par M. GÉLIS.

Les lecteurs du *Journal de pharmacie et de chimie* connaissent depuis longtemps une application industrielle importante de l'un de ses rédacteurs, M. Félix Boudet, qui consiste dans la substitution des sulfures alcalins aux sulfures d'arsenic, pour le dépilage des peaux, opération première de tous les procédés de tannage, etc.

Cette application, déjà ancienne puisqu'elle remonte à l'année 1838, vient d'être présentée de nouveau, mais comme une invention récente, par M. Eitner, directeur de la tannerie expérimentale de Vienne, et elle a été préconisée par un grand nombre de journaux allemands.

M. Gélis, qui s'est préoccupé de cette application d'une manière toute spéciale, et qui, depuis dix ans, a beaucoup contribué à la répandre, vient de traiter tout récemment cette question dans le *Moniteur scientifique*. Nous croyons utile de donner un résumé de cette publication dans le *Journal de pharmacie et de chimie*.

L'emploi des sulfures alcalins, et notamment du sulfure de sodium, pour le dépilage des peaux, est une application toute française, et dans laquelle l'Allemagne n'a rien à revendiquer; elle n'est, du reste, nouvelle ni en théorie ni en pratique, car elle est connue en France depuis trente-sept ans.

Les sulfures alcalins que M. Eitner croit avoir employés le premier dans la mégisserie ont été recommandés pour la première fois par deux chimistes français, MM. Félix Boudet et Domingue. Dans un brevet pris le 17 août 1838, MM. F.

Boudet et Domingue réclament la propriété exclusive de procédés propres à opérer le dépilage des peaux au moyen *des foies de soufre et des divers sulfures de sodium, de potassium, de calcium et de baryum, et des sulfhydrates de soude, de potasse, chaux, baryte, mélangés ou non à la soude ou à la chaux.*

« ..... On emploie depuis longtemps, dit M. Boudet, une « bouillie formée de chaux, d'orpin et d'eau, pour ébourrer les « peaux de mouton et surtout les peaux sèches, sans mouiller « la laine ni la salir avec la chaux. On applique cette compo- « sition sur la chair, et, au bout de cinq à six heures, « on peut détacher la toison avec une grande facilité. J'ai « essayé de substituer à l'orpin du *monosulfure de sodium* et « j'ai parfaitement réussi. 8 à 10 grammes de ce sulfure supposé « sec, dissous dans l'eau et délayé avec 250 grammes de chaux, « étendus sur une peau de mouton sèche (côté chair), la met- « tent au bout de quatre heures environ, même en hiver, en « état d'être ébourrée beaucoup plus facilement qu'une peau « semblable traitée simultanément par l'orpin. La toison peu « être enlevée d'une seule pièce, et, chose remarquable, la « peau plongée dans l'eau, après cette opération, revient par- « faitement et se gonfle presque comme une peau fraîche, tan- « dis que celle qui est ébourrée à l'orpin reste dure et « sèche.....

« Voulant reconnaître si l'action du sulfure de sodium « employé comme dépilatoire, soit à la place de l'orpin, comme « dans l'opération précédente, soit pour le traitement que j'ai « indiqué plus haut (gonflement), devait être attribuée à la « soude dégagée du sulfure par la chaux ou au sulfure de cal- « cium qui se forme nécessairement, j'ai pris deux peaux de « mouton sèches, j'ai étendu sur l'une une bouillie formée de « carbonate de soude : 48 grammes, et de chaux : 250 gram- « mes ; sur l'autre, de la chaux et du sulfure du sodium dans « les mêmes proportions que précédemment ; cette dernière s'est « ébourrée avec une très-grande facilité, tandis que la laine est « restée fortement adhérente à la seconde, même après trente- « six heures de contact..... »

Ces procédés furent exploités en grand en 1838 et 1839. M. F. Boudet, qui en comprenait toute l'importance, fit tout

ce qu'il put pour les reprendre. Il les rappela en 1850, dans une note qu'il lut à l'Académie de médecine et qu'il publia ensuite dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVIII, p. 119. Il insista sur l'emploi du sulfure de sodium dans le travail des peaux et s'appuyant sur des motifs nouveaux et tirés d'un autre ordre d'idées. Dans sa première publication, il ne s'était occupé que du côté industriel de la question. Cette fois, il l'examina au point de vue de la salubrité et de l'hygiène.

« Rien, dit-il, ne serait plus facile que de substituer dans la « mégisserie le sulfure de sodium au sulfure d'arsenic. La « dépense ne serait pas augmentée, et, soit au point de vue de « l'hygiène des ouvriers qui exploitent, pulvérisent et appli- « quent l'orpin, soit au point de vue de la sécurité publique, « intéressée à la proscription des substances qui peuvent servir « à l'empoisonnement, il y aurait à cette substitution des avan- « tages considérables. »

Non content d'avoir saisi de cette question le corps médical, il la présenta de nouveau, quelque temps après, devant le Conseil d'hygiène et de salubrité de Paris, dont il est un des membres les plus éminents, et, dans le Rapport décennal rédigé en 1861 par M. Trébuchet, secrétaire du Conseil, et publié par les soins de l'administration, on lit à la page 336 :

« Que les inconvénients signalés sont assez graves pour moti- « ver une enquête sur la question de savoir s'il n'y a pas lieu « d'interdire aux mégissiers l'emploi de l'orpiment..... et que « le sulfure de sodium peut remplacer le sulfure d'arsenic dans « les opérations de la mégisserie. »

Malgré les efforts de M. Boudet, rien n'indiqua d'abord que ses conseils eussent été entendus. Son procédé resta ignoré pendant quelque temps encore du plus grand nombre des mégissiers; un peu plus tard, vers 1862, les plus intelligents s'en préoccupèrent.....

Mais, en même temps, la foule des inventeurs à la suite commença également à se remuer. De nombreux brevets furent pris et de divers côtés on proposa aux industriels des procédés qui avaient tous la prétention d'être nouveaux.

Quelques-uns de ces tard-venus se contentèrent de copier

tout simplement M. F. Boudet et firent breveter séparément chacune des substances qu'il avait fait breveter en bloc.....

Nul mieux que moi ne connaissait le mal fondé des affirmations de ces prétendus inventeurs, mais ma parole ne suffisait pas pour rassurer les fabricants.

Je pris alors le parti de m'entendre avec l'un des brevetés, M. Frayssé, dont le brevet était le plus ancien des brevets en vigueur, puisqu'il était du 9 juin 1866, et en m'appuyant sur le traité que je passai avec lui, je m'engageai, par acte, à garantir tous ceux qui m'achèteraient le sulfhydrate de soude destiné au dépilage des peaux, contre toutes les chances de poursuite.

Ce traité dura cinq ans et, grâce à lui, l'application de M. Boudet a pu être essayée avec sécurité par tout le monde, sur une échelle importante.....

Quant à M. Eitner, il n'a rien fait de plus dans la question que tous les mégissiers qui ont suivi mes indications et employé mes produits.

Il est évident que dans cette question tout a été fait par M. Boudet, il a trouvé les réactifs et il a su les appliquer industriellement. M. Gélis a donc eu raison de dire « que les Allemands n'ont rien inventé dans la question du dépilage, au moyen des sulfures alcalins et notamment du monosulfure de sodium associé à la chaux ». C'était faire œuvre de justice et de patriotisme que de restituer à un chimiste français un mérite qui ne peut lui être contesté.

N. D. de R.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Observations sur l'iode considéré comme réactif de l'amidon; par M. Ed. Puchot.

Ayant été chargé d'examiner un échantillon de beurre dans lequel on soupçonnait l'introduction frauduleuse de la fécule, j'ai été conduit à reconnaître que la sensibilité de l'iode comme

réactif de l'amidon peut être mise en défaut par la présence de certaines matières organiques azotées : de ce nombre est l'albumine; le petit-lait trouble provenant de l'égouttage du lait coagulé se conduit comme la solution de blanc d'œuf. Ce fait est démontré par les expériences suivantes.

Si l'on verse de l'albumine sur de l'iodure d'amidon en suspension dans l'eau, la couleur disparaît.

Si l'on ajoute de l'albumine à une solution d'amidon, l'eau saturée d'iode n'y produit plus de coloration, à moins qu'on n'en verse un grand excès.

L'albumine agit vraisemblablement en s'emparant en proportions définies de l'iode, soit avant, soit après sa combinaison avec l'amidon : on voit en effet, lorsqu'on verse de l'albumine dans la solution aqueuse d'iode, la couleur de celle-ci disparaître.

Il est à peine besoin d'ajouter que la solution d'iode décolorée par l'albumine ne colore plus l'amidon en bleu.

On peut aussi mettre le fait en évidence en opérant avec la fécule triturée dans un mortier, si l'on a soin, en le triturant, d'y incorporer un peu d'albumine; si alors on y fait tomber de l'iode par gouttes, chaque goutte produit une tache bleue locale, qui disparaît en peu d'instants, à mesure que la goutte, en s'étalant sur une plus grande surface, rencontre une quantité suffisante d'albumine.

Sur l'ambre ; par M. Reboux.

Les anciens connaissaient l'ambre ; ils en faisaient des ornements et y gravaient l'image de leurs divinités. Les Assyriens l'appelaient *Electra*, c'est-à-dire pierre du Soleil ; les Grecs ont fait de ce mot *Electron*. Le nom d'*ambre* a été introduit en France par les croisés, du mot arabe *ambar*. Cette matière a été rencontrée dans beaucoup de localités. Autrefois on la trouvait sur les berges, après les orages ; on la tire également de la terre. La Sicile a dû en produire une grande quantité ; aujourd'hui les abords de la mer Baltique en fournissent au monde entier.

Le copal est produit par une ou deux espèces d'*Hymenea ;* le tronc de l'*Elococarpus copalifera* en fournit également. La résine copal nous arrive de Madagascar, de Bombay, de Calcutta.

A l'époque éocène, l'emplacement de la mer Baltique était occupé par une immense forêt, qui comprenait presque tout le continent du Nord ; on a retrouvé, en effet, en draguant de 2 mètres au-dessous de la mer, trente-deux espèces de conifères, un peuplier, un aulne, deux saules, un châtaignier et des genévriers. C'est de ces conifères que découlait une résine qui a subi une transformation dans le sein de la terre et est devenue de l'ambre. C'est le *Pinus succinus* qui a donné la plus grande quantité.

Plus de douze cents espèces d'objets ont été trouvées dans l'ambre, tant animaux que plantes et minéraux ; des insectes, des reptiles, des pyrites, des coquilles, de l'eau salée, des plantes, des feuilles, des graines, des fruits, etc.

On peut distinguer l'ambre du copal ou de l'ambre factice par les caractères suivants :

Le copal est d'un jaune plus ou moins foncé, mais toujours unicolore : il présente à la surface quelques points ayant l'aspect du soufre cristallisé ; les morceaux d'ambre ont une nuance différente à leurs deux extrémités.

L'ambre frotté sur la paume de la main exhale une odeur forte et aromatique : le copal et l'ambre factice sont sans odeur.

L'ambre peut être courbé sous l'action de la chaleur ; il n'en est pas de même du copal et de l'ambre factice. Le copal s'égrène sous la dent comme un pain desséché et se laisse pénétrer par l'ongle ; l'ambre résiste, il peut être coupé, scié, poli ; deux morceaux d'ambre ne peuvent être soudés l'un à l'autre comme deux fragments de copal. L'ambre raye le copal.

Chauffé à 100 degrés dans un vase de cuivre, le copal donne de la vapeur d'eau en abondance ; puis il devient liquide en conservant sa couleur jaune ; l'ambre ne fond qu'à 400 degrés : il devient alors noir et répand une odeur très-pénétrante d'acide sulfhydrique ; il fond à 150 degrés si l'on y ajoute 33 pour 100 d'huile de lin.

Si l'on jette une pincée de poudre d'ambre sur une bougie allumée, elle s'enflamme comme la poudre à canon et donne

une lumière bleu rougeâtre. Le copal essayé de la même manière donne une flamme jaune pâle

L'ambre naturel fournit à la distillation des aiguilles d'acide succinique; les différents copals n'en donnent pas.

La densité de l'ambre naturel varie de 1,09 à 1,11; celle du copal est de 1,04; celle de l'ambre factice est environ 1,05.

L'analyse de l'ambre naturel a donné, dit Schrötter : carbone, 78,82 ; hydrogène, 10,23 ; oxygène, 10,90.

L'analyse du copal provenant de l'Elococarpus fournit les résultats suivants: carbone, 79,70; hydrogène, 10,40; oxygène, 9,90.

Altération spontanée de l'acide cyanhydrique anhydre et transformation totale de cet acide; par M. J. de Girard. — Lorsque le chlorure de calcium employé pour dessécher l'acide cyanhydrique est neutre, l'acide obtenu est pur et se conserve indéfiniment; si, au contraire, le chlorure de calcium est alcalin, l'acide éprouve bientôt la décomposition spontanée. Il se forme d'abord du cyanure de calcium au contact de l'acide cyanhydrique et de la chaux contenue dans le chlorure de calcium calciné; l'eau de l'acide cyanhydrique se fixe sur le cyanure de calcium et produit du formiate de chaux et de l'ammoniaque. Cet alcali transformé en cyanure va se mêler avec l'acide condensé dans le matras refroidi, et l'on sait qu'une très-petite quantité d'ammoniaque suffit pour déterminer l'altération de l'acide cyanhydrique anhydre.

Si l'on chauffe à 100° pendant quelques heures en tube scellé de l'acide cyanhydrique anhydre et pur, le liquide brunit bientôt et se prend en une masse noire et compacte. Le produit brut représente le poids total de l'acide employé et a la composition centésimale de l'acide générateur. Cette matière chauffée dans un tube fermé par un bout dégage d'abord du cyanure d'ammonium, puis du cyanogène, et laisse un charbon dur, peu combustible. M. Girard a constaté que l'éther enlève à cette matière une substance cristallisable dont l'auteur n'a pas encore déterminé la nature.

Sur un nouveau glycol butylique; par M. Nevolé. — M. Wurtz a préparé avec le bromure de butylène bouillant à 159° un glycol butylénique qui bout à 183-184°. L'auteur a entrepris de préparer ce glycol en partant du bromure de butylène bouillant à 148-149° et obtenu de l'alcool butylique de fermentation ; cet alcool a été converti en bromure butylique, qui bout à 90°. La préparation de ce corps est beaucoup plus avantageuse par l'action de l'acide bromhydrique sur l'alcool que par l'action du brome en présence du phosphore. Le bromure butylénique traité par la potasse alcoolique dégage du butylène qui, combiné au brome, donne le bromure cherché bouillant à 147-148°. Pour le transformer en glycol on chauffe pendant huit à dix jours le bromure de butylène, d'après la méthode de MM. Zeller et Hufner, avec une solution concentrée de carbonate de potasse. On décante, on filtre à la trompe et l'on distille pour séparer le liquide du bromure non décomposé et du carbonate de potasse. Le liquide distillé et concentré sous la cloche dans le vide constitue une solution aqueuse de glycol. Par une distillation fractionnée, la plus grande partie passe de 176 à 178°.

L'analyse de ce produit a conduit à la formule $C^4 H^{10} O^2$.

Ce glycol a une densité de 1,0129 à 0° ; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et il se solidifie en une masse amorphe et transparente dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. L'auteur le considère comme le véritable glycol secondaire (primaire tertiaire) correspondant au bromure de butylène de M. Bouttlerow.

Ce glycol dissous dans l'eau donne avec le permanganate de potasse, à une douce chaleur, un dépôt brun de sesquioxyde de manganèse ; on trouve dans la solution du carbonate et de l'acétate de potasse.

L'acide nitrique donne avec une solution aqueuse de glycol, à la température de 90° une liqueur éthérée, $C^6H^{12}O^2$. Les eaux mères traitées par la baryte contenaient du carbonate de baryte et ne renfermaient pas d'oxalate.

L'auteur a observé que le glycol butylénique, chauffé à 180-

200° avec trois ou quatre fois son volume d'eau, produit de l'aldéhyde ordinaire qu'il a suffisamment caractérisée par son odeur et par sa transformation en acide isobutyrique au moyen de l'oxyde d'argent. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur la préparation du sirop de baume de Tolu, par M. BERQUIER. — On sait que pour obtenir la saturation de l'eau dans laquelle on fait digérer le baume de Tolu, le mélange doit être agité fréquemment, afin de renouveler le plus possible les points de contact des deux substances.

Dans ces derniers temps, pour arriver à ce but, on a conseillé de répandre le baume de Tolu pulvérisé sur de la ouate, qui le maintient suspendu au milieu du liquide. M. Berquier propose aujourd'hui, pour favoriser l'opération, d'adapter au bain-marie qui renferme l'eau et le baume, un agitateur qui permet une division convenable de celui-ci sans soulever le couvercle qui le ferme, ce qui est une cause de déperdition considérable d'une partie du principe aromatique. Cet agitateur se compose d'une lame en hélice d'une largeur un peu moins grande que le rayon de la section du bain-marie, fixée transversalement à l'extrémité d'une tige qui traverse le couvercle du bain-marie à son centre. Une sorte d'anse de $0^m,15$ de hauteur surmonte ce couvercle et est également traversée par la tige de l'agitateur, qui est maintenue dans l'axe du bain-marie. Un anneau glissant le long de la tige et pouvant s'y fixer au moyen d'une petite goupille en des points variables, sert à régler la hauteur de l'hélice dans le bain-marie. La tige, enfin, est terminée par une petite manivelle qui permet de lui donner à volonté un mouvement de rotation soit à droite, soit à gauche. Avec cet appareil, l'opération se fait réellement en vase clos. En ayant soin d'alterner le mouvement de rotation à droite et à gauche et de renouveler souvent l'agitation, on obtient une division du baume bien plus facilement qu'avec la spatule, et il n'y a pas de déperdition sensible du principe

aromatique. La digestion terminée, on retire le bain-marie et l'on remonte l'agitateur. Sans cette précaution, il se trouverait pris dans le baume au moment où il se solidifie par refroidissement, et il serait difficile de l'en dégager sans faire chauffer de nouveau. On ne retire le liquide qu'après le refroidissement complet. La liqueur est filtrée, et le sirop est terminé à la manière ordinaire.

M. Berquier pense que le même baume pourrait servir jusqu'à quatre fois, parce qu'il n'est pas épuisé par une première opération, en agissant comme nous venons de le dire. Cette méthode peut-elle être suivie? Nous ne le pensons pas, et nous croyons qu'il est préférable de s'en tenir toujours aux doses indiquées par le Codex de 1866.

Observations sur le sirop d'iodure de fer; par M. ANNESSENS. — Nous avons fait connaître dans ce recueil (t. XXIII, p. 71) le procédé que proposaient MM. Mayer et Tschirner pour conserver le sirop d'iodure de fer; il consiste, comme on le sait, dans l'addition à ce médicament d'une petite quantité d'hyposulfite de soude. Suivant M. Annessens, ce procédé n'a qu'une valeur relativement restreinte, à moins d'employer un grand excès du composé chimique; loin d'être efficace, ce prétendu correctif, dit-il, est plutôt nuisible qu'utile au maintien des propriétés thérapeutiques du sirop.

En effet, le sirop d'iodure ferreux agit sur l'économie par les deux éléments, iode et fer, qui le constituent. Or, l'hyposulfite de soude ajouté au sirop s'empare si bien de l'iode que ce métalloïde n'affecte plus aucun de ses réactifs les plus sensibles.

D'ailleurs, pour satisfaire aux exigences d'une décomposition totale possible, dans les flacons d'une capacité un peu considérable, l'hyposulfite devrait être employé en quantité telle qu'il pût s'emparer de tout l'iode mis en liberté par la décomposition inévitable et constante du sirop, et, par conséquent, jusqu'à disparition complète de toute trace d'iodure de fer.

De plus, dans ces conditions se rencontreraient deux nouveaux inconvénients, savoir : 1° par l'action de l'iode dissous dans un iodure, sur l'hyposulfite sodique, deux équivalents

d'acide hyposulfureux prennent un équivalent d'oxygène de l'eau décomposée, pour fournir de l'acide iodhydrique et de l'acide tétrathionique; 2° l'hyposulfite serait à son tour décomposé par les acides du suc gastrique en acide sulfureux et soufre libre, tous éléments qui n'ont certes pas les propriétés thérapeutiques du sirop d'iodure de fer.

M. Annessens termine sa note en recommandant à ses confrères de ne pas avoir recours à l'hyposulfite de soude pour conserver le sirop d'iodure de fer, et de se mettre en garde contre une substitution qui ne repose sur aucune donnée sérieuse, et qui ne contente que la vue en trompant sur la valeur réelle d'un médicament aussi précieux que l'iodure de fer.

(*J. d'Anvers.*)

Sur l'huile d'Aleuritis Triloba; par M. le docteur CALIXTO OXAMENDI. — L'*Aleuritis triloba* est un grand arbre de la famille des Euphorbiacées, croissant surtout dans l'Inde et dans les contrées intertropicales.

Dans l'Inde, les Anglais l'appellent *candle* ou *candleberg*. L'huile qui est fournie par ce végétal s'appelle, à Ceylan, *kekune*. D'après Griffith, les fruits de l'*Aleuritis triloba* sont employés comme aphrodisiaques, pris en petite proportion et à l'état frais.

M. Bouchardat attribue à l'huile de l'*Aleuritis triloba* des propriétés purgatives à la dose de 30 grammes. M. Retano de Gresandy pense que cette huile doit être employée à la dose de 60 grammes. M. Oxamendi est arrivé aux mêmes résultats que ses prédécesseurs, mais avec une dose bien plus faible: 15 grammes suffisent pour purger convenablement un adulte. Ses effets sur les intestins sont les mêmes que ceux de l'huile de ricin. Elle n'est pas du tout désagréable à prendre, car elle présente un goût de noisette. Son action se fait sentir au bout de trois heures, sans douleurs ni coliques. M. Oxamendi pense que l'action de ce médicament est due à une résine spéciale. Il recommande la mixture suivante :

Huile de noix d'*Aleuritis triloba*.	15 grammes.
Gomme arabique pulvérisée.	12 —
Eau commune.	12 —

Sucre blanc. . . . . 15 grammes.
F. S. A.

La dose d'huile pour un enfant est de 8 grammes.

(*J. de thérap.*)

Sur la formation du Kermès, par MM. WEPPEN et TERREIL. — Nous avons fait connaître dans ce recueil (t. XIX, page 131) les recherches de M. Terreil sur le kermès. On sait que ce chimiste a annoncé qu'il existe une différence fondamentale entre les carbonates de sodium et de potassium dans leur action sur le sulfure d'antimoine. Le premier donne facilement du kermès par voie humide, tandis que le carbonate potassique est indifférent. Cette différence d'action permettrait même de reconnaître facilement la présence de la soude dans une potasse. M. Weppen a soumis ces fais à des expériences de contrôle, et les résultats qu'il a obtenus sont contraires à ceux signalés par M. Terreil.

D'après M. Weppen, le carbonate de potasse pur donne du kermès comme le carbonate de soude, quoiqu'en plus petite quantité, à cause de la plus grande solubilité du kermès dans la potasse. M. Weppen trouve aussi, contrairement aux résultats de M. Terreil, que la baryte donne du kermès, ainsi que la strontiane, quoique plus difficilement.

Dans une note publiée dans le *Bulletin de la Société chimique*, M. Terreil fait voir que M. Weppen n'a pas vaincu toutes les difficultés qu'on rencontre dans la préparation du carbonate de potasse pur et dans la préparation de la baryte et de la strontiane *tout à fait exemptes de soude*.

En effet, non-seulement le carbonate de potasse chimiquement pur ne produit pas de kermès par voie humide, mais la dissolution de ce sel ne renferme pas trace d'antimoine, même après une action prolongée sur le sulfure d'antimoine ; ce n'est donc point la *solubilité du kermès dans la potasse* qui empêche le dépôt de celui-ci de se faire.

En ce qui concerne la baryte et la strontiane, on sait que ces bases, qui sont obtenues en calcinant les azotates préparés avec l'acide azotique du commerce qui contient toujours du nitrate de soude, renferment des quantités sensibles de cet al-

cali, et cette soude ne peut être éliminée qu'autant qu'on transforme la baryte et la strontiane en hydrate, qu'on doit faire cristalliser plusieurs fois pour les obtenir tout à fait purs.

M. Terreil termine sa note en maintenant tout ce qu'il a dit touchant la préparation du kermès, et l'action du carbonate alcalin et des bases alcalino-terreuses sur le sulfure d'antimoine, et il croit pouvoir assurer que M. Weppen a opéré avec des corps qui n'étaient point exempts de soude, puisque la petite quantité de kermès qu'on obtient lorsqu'on emploie du carbonate de potasse non purifié est proportionnelle à la quantité de soude que ce sel renferme.

(*Soc. chim.*)

Mixture contre la coqueluche, par M. le Dr Noël GUENEAU DE MUSSY.

Sirop de fleurs d'oranger.	45 grammes.
Sirop de codéine.	30 —
Sirop de belladone.	30 —
Sirop d'éther.	15 —
Eau de laurier cerise.	6 —
Bromure de potassium.	2 à 3 —
Musc.	0 gr,20

Dose : 3 cuillerées d'entremets (de 10 grammes) le soir, pendant la nuit et le matin, aux enfants de huit à dix ans.

Souvent M. Gueneau de Mussy retranche le musc, qui est antipathique à beaucoup de personnes. T. G.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 2 AOUT 1876.

Présidence de M. MARAIS.

La séance est ouverte à deux heures. Le procès-verbal est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend : un numéro du Journal de pharmacie d'Anvers; un numéro de *Archiv. der Pharmacie;* un numéro de *The Journal of Materia medica;* trois numéros du *Zeitschrift des Allgemeinen œstereichischen Apotheker-Vereines;* huit fascicules de *Tratado de Farmacia*

operatoria, par Raimundo Fors y Cornet et A. Federico Prats Grau; un numéro du Bulletin de la Société royale de pharmacie; deux numéros de la Gazette médicale de Bordeaux; un numéro du bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux; deux numéros du Journal de pharmacie de Lyon; un numéro du Bulletin commercial; un numéro du Journal de pharmacie et de chimie; un numéro de l'Art dentaire; deux numéros de la Revue de littérature médicale, par M. le Dr Brémont; une brochure intitulée : De la réforme de l'enseignement supérieur et des libertés universitaires, par M. Ch. Schützenberger; le compte rendu de l'assemblée générale de la Société de prévoyance des pharmaciens du département de la Seine; un rapport de l'Association pharmaceutique américaine; un ouvrage de M. Lepage et Charles Patrouillard : « Guide pratique pour servir à l'examen des caractères physiques, organoleptiques et chimiques que doivent présenter les préparations pharmaceutiques officinales inscrites au Codex, ainsi qu'à l'essai des médicaments chimiques. » M. Baudrimont présente à la Société une brochure intitulée : « Recherches sur le colchique d'automne, par le Dr Paul Rochette. »

La correspondance manuscrite comprend : une lettre de M. le Dr Cazeneuve qui demande à être inscrit comme candidat au titre de membre résidant de la Société; MM. Latour et Wurtz appuient cette candidature. Cette demande est renvoyée à une commission composée de MM. Legrip, Guichard et Yvon.

M. Stan. Martin présente une note sur le *Xanthium spinosum* et offre pour le musée de l'École de pharmacie un échantillon de cette plante et un échantillon d'un bois fébrifuge qu'il a reçu de Rio-Grande.

M. Poggiale présente une note de M. Corne intitulée : De l'action du phosphore sur les iodates en présence de l'air. (Voir p. 216.)

M. Limousin donne lecture d'une note sur le coton de verre (glaswolle) et offre un échantillon de cette substance pour le musée de l'École de pharmacie. (Voir p. 234.)

MM. Hoffmann et Stan. Martin font remarquer que ce produit est connu depuis longtemps.

La note de M. Limousin est renvoyée au comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie.*

M. Yvon communique à la Société les expériences qu'il a faites sur le dosage de l'urée, à propos d'une méthode de dosage de l'urée proposée par M. Jaillard. (Voir p. 209.)

M. Yvon présente également une note sur le *tayuya*. Les deux notes de M. Yvon sont renvoyées au comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie.*

M. Méhu dépose sur le bureau un échantillon de protosulfure de fer dont il indique la préparation et les usages. (Voir p. 233.)

M. Latour dit qu'il préfère le protosulfure de fer fondu pour la préparation de l'hydrogène sulfuré.

MM. Planchon et Bussy proposent à la Société, comme membre correspondant étranger, M. le Dr Ezequiel Correa dos Santos, professeur de la Faculté de Rio de Janeiro. Cette demande est renvoyée à une commission composée de MM. Latour, Gobley et Méhu.

La Société décide que toutes les demandes au titre de membre correspondant étranger seront renvoyées à cette commission, jusqu'à la fin de l'année.

M. Poggiale rend compte des travaux de l'Académie des sciences.

Une discussion, à laquelle prennent part MM. Hoffmann, Blondeau, Méhu, Stan. Martin, s'engage au sujet des travaux présentés à l'Académie des sciences.

M. Lefranc lit un rapport sur la candidature de M. Marty au titre de membre résidant.

Dans sa prochaine séance, la Société votera sur les conclusions de ce rapport.

A l'occasion des vacances, la Société décide que sa prochaine séance aura lieu le mercredi 4 octobre.

La séance est levée à quatre heures.

Sur la préparation du protosulfure de fer; par M. C. MÉHU.

Le protosulfure de fer dont on se sert habituellement dans les laboratoires de chimie pour préparer l'hydrogène sulfuré s'obtient en fondant dans un creuset des proportions déterminées de fer divisé et de soufre. Bien que les éléments de ce produit soient à un prix peu élevé, le sulfure de fer du commerce se vend 2 francs le kilogramme, en raison des difficultés pratiques de sa préparation.

Des essais assez nombreux et des plus satisfaisants m'ont démontré que l'on abaisserait considérablement le prix de revient en substituant au soufre la pyrite ou bisulfure de fer. En maintenant pendant une demi-heure environ un mélange de deux parties de pyrite et d'une partie de limaille de fer non oxydée dans un creuset chauffé au rouge vif, on obtient une masse grisâtre, d'une très-facile pulvérisation, qui dégage des torrents d'acide sulfhydrique au contact de l'acide chlorhydrique.

Il est utile d'employer la pyrite et le fer dans un grand état de division; plus le mélange est intime, moins il a besoin d'une température élevée et longtemps soutenue. Il faut éviter le tassement dans le creuset, parce que ce tassement détermine fréquemment la rupture du creuset. Pour un creuset d'une capacité donnée, le rendement en sulfure de fer est considérablement plus élevé qu'avec un mélange de soufre et de fer. La réaction

$$FeS^2 + Fe = 2(FeS)$$

s'effectue d'ailleurs sans boursouflement, car il n'est nullement nécessaire de fondre le produit. Si l'on voulait obtenir le sulfure de fer en plaques fondues, je conseille de diminuer la proportion du fer.

La pyrite de fer coûte beaucoup moins que le soufre; son prix (5 francs environ les 100 kilog. à Paris) permet à l'usine de Saint-Gobain de livrer l'acide sulfurique à 53° Baumé au prix de 7 francs les 100 kilog.

Sur le coton de verre (Glaswolle); par M. LIMOUSIN, pharmacien.

Je désire attirer l'attention de la Société de pharmacie sur un produit peu connu en France, le *glaswolle*, qui me paraît devoir rendre des services sérieux aux pharmaciens et aux chimistes.

Le *glaswolle*, que l'on peut traduire assez exactement par *coton de verre* ou *soie de verre*, est un produit employé en Allemagne et surtout en Autriche pour filtrer les liquides dans les laboratoires.

Ainsi qu'on en peut juger par les échantillons que je mets sous les yeux de la Société, ce *glaswolle*, que je me suis procuré dans un récent voyage que j'ai fait dans les provinces rhénanes, est constitué par du verre étiré en fils qu'on ne peut comparer, comme aspect, qu'à la soie la plus fine et la plus souple.

D'après les renseignements que j'ai pu me procurer, ce coton de verre s'obtient en étirant en fils du verre en fusion qui vient s'enrouler sur des cylindres métalliques chauffés et mis en mouvement comme un rouet à filer le lin et le chanvre. Le verre de Bohême seul, paraît-il, se prête à cette fabrication, qui demeure le monopole d'une ou deux verreries de cette contrée.

Examinés au microscope, les fils de cette substance sont aussi ténus que des fils de soie ou des fibrilles de coton. Ils sont résistants, se brisent plus facilement que les derniers par la traction, mais ils sont très-remarquables par leur excessive souplesse. A première vue il est impossible de croire à l'origine minérale de ce produit, tant il ressemble à du coton ou à de la soie frisée.

Dans les laboratoires en Autriche, pour s'en servir, on l'introduit en petite quantité dans un entonnoir spécial muni à la partie supérieure de la douille d'un petit renflement destiné à fixer la substance. Cette disposition spéciale de l'entonnoir est inutile, car, ainsi que j'ai pu m'en assurer, le glaswolle se

maintient facilement dans la douille de l'entonnoir, en raison de sa densité très-supérieure à celle du coton végétal.

Par son inaltérabilité, qui ne le cède en rien au cristal le plus pur, cette substance présente de grands avantages au point de vue de l'utilisation pour filtrer les solutions acides ou alcalines, même concentrées, et diverses autres substances telles que le nitrate d'argent, l'albumine, le collodion, la liqueur de Felhing, etc.

Les photographes pourraient je crois, utiliser avec grand avantage ce nouveau mode de filtration.

Il faut aussi signaler l'excessive rapidité de l'écoulement au travers d'une substance où l'action capillaire n'est pas entravée par un rapprochement trop grand des fils qui sont assez résistants pour s'opposer à un tassement trop considérable.

Le glaswolle n'a pas l'inconvénient, comme les filtres en papier ou en tissu, de céder à la liqueur des matières organiques qui dénaturent souvent le produit ou lui communiquent un goût désagréable. — Il n'absorbe pas non plus les principes aromatiques des eaux distillées et des alcoolats. — Il est de beaucoup préférable à l'amiante qui, par la disposition de ses fibres parallèles, ne peut se mettre en boule flexible, et qui a l'inconvénient de laisser passer des fragments qui flottent danr le liquide.

Pour les analyses, le coton de verre peut rendre de grands services, car en l'étalant, après l'avoir mouillé, sur un cône solide et en le laissant sécher, on obtient de petits filtres sur lesquels on peut peser et doser après dessiccation les matières insolubles qui s'y sont déposées pendant la filtration. Par la calcination et la fusion du verre qui le constitue, on peut aussi retrouver les principes volatils fixés pendant le passage du liquide, et cela sans qu'ils soient souillés ou mélangés aux produits empyreumatiques qui résultent de la conbustion du papier ou du coton végétal.

Comme dernier avantage, je signalerai son utilisation pour fabriquer des pinceaux de verre inaltérables pour les badigeonnages avec l'acide chromique, le nitrate d'argent, les teintures d'iode, etc.

Le coton de verre est d'un prix assez élevé (40 centimes le

gramme), mais son excessive légèreté permet de faire un nombre considérable de filtrations avec cette quantité, d'autant plus qu'il sert pour ainsi dire indéfiniment si l'on a soin, après chaque opération, de le laver à grande eau et de le faire sécher à l'air.

Action de l'acide salicylique sur les ferments solubles et sur les moisissures; par M. Henri Lajoux.

Ainsi que nous l'avons fait observer dans notre précédente note (*Journal de pharm. et de chimie* du mois d'août, p. 136), l'acide salicylique n'agit pas avec la même énergie sur les ferments solubles et sur les moisissures. Les faits suivants viennent à l'appui de notre opinion : dans nos recherches sur la conservation des sucs végétaux, nous avons pu préserver du suc de groseilles, par exemple, de la fermentation, pendant plusieurs mois, par l'addition à ce suc de 1 millième d'acide salicylique, mais cet acide n'a pas empêché la formation de moisissures; nous avons observé le même fait dans des sirops contenant de l'acide salicylique. Ce produit ne fait éprouver qu'un retard à la formation des moisissures dans les solutions d'acide citrique ou d'acide tartrique et dans les limonades au citrate de magnésie; l'acide salicylique était employé à la dose de 1/1000e ou de 1/2000e du poids de l'acide citrique ou tartrique ou de citrate de magnésie. Nous avons observé aussi que l'acide salicylique n'empêche pas la production des moisissures dans les solutions de chlorhydrate de morphine; il ne fait que la retarder.

Qu'il nous soit permis de rappeler ici une expérience faite par M. Musculus il y a peu de temps, et qui constitue un fait de plus à l'appui de la thèse que nous soutenons. Ce chimiste a montré que le ferment de l'urée, que l'on regardait comme formé par des chapelets de globules, n'a aucune des propriétés qui caractérisent les ferments organisés, ne contient pas de cellules et doit rentrer dans la classe des ferments solubles. Il a de plus trouvé que l'acide salicylique neutralise ce ferment, sur lequel l'acide phénique n'a aucune action. En résumé

cette expérience, celle de M. J. Muller qui a vu de l'urine additionnée de 2/1000[es] d'acide salicylique rester acide tandis que des moisissures s'y formaient, et nos propres expériences, semblent bien établir que l'acide salicylique agit énergiquement sur les *ferments solubles*, mais que son action sur les corps *véritablement organisés*, comme le sont les moisissures, est nulle ou presque nulle.

Note sur les étamages plombifères; par M. BÉNARD.

J'ai lu avec intérêt, dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, le rapport de MM. Girardin, Rivière et Cloüet sur l'étamage des vases. La conclusion de ce travail est celle prise par moi, en juin 1875, à la suite d'un travail, moins important assurément, mais ayant le même but.

Sur la demande de M. Mathon, commissaire de police, en date du 19 juin 1875, j'ai procédé à l'analyse de divers échantillons d'étain pris dans les vases mêmes qui servent à étamer, chez MM. A, B, C, et j'ai constaté une quantité de plomb variant depuis 13 jusqu'à 38 p. 100; ce métal y avait été ajouté frauduleusement, puisque de l'étain saisi en même temps chez les mêmes étameurs, mais en dehors des vases, ne contenait que des traces de plomb.

D'après les faits observés j'ai pris les conclusions suivantes :

Les échantillons d'étain qui m'ont été remis ont reçu, au moment de l'emploi, une quantité de plomb de 13 p. 100 chez M. A..., 20,30 p. 100 chez M. B..., et de 38 p. 100 chez M. C..., alliage qui, à cause des propriétés toxiques du plomb, ne doit jamais servir à l'étamage des vases destinés à la cuisson ou à la conservation des aliments. Pour cette opération, l'étameur doit toujours se servir d'étain fin, facile à se procurer, comme le démontrent d'autres échantillons pris chez les mêmes personnes.

Malgré cela, le tribunal n'a pas donné suite à cette affaire. C'est alors que j'ai pensé qu'il était de mon devoir de faire connaître par la voie de la presse les dangers des étamages plombifères.

REVUE MÉDICALE.

Des conditions physiologiques à remplir pour constater la présence du sucre dans le sang; par M. Cl. Bernard.

Le sucre se présente dans le sang pendant la vie comme un principe à la fois permanent et fugace; il se détruit constamment et reste néanmoins toujours présent, grâce à sa régénération incessante dans l'organisme vivant. Après la mort, ou une fois extrait du corps, le sucre dans le sang ne se régénère plus, mais il continue à se détruire. Si l'expérimentateur ignore ces deux ordres de faits, il s'exposera aux erreurs les plus graves et fera des analyses sans valeur.

Il importe de savoir avant tout que le liquide sanguin n'est pas un liquide fixe et toujours identique à lui-même. C'est au contraire un liquide extrêmement mobile et altérable dans sa constitution. Ces considérations pourraient d'ailleurs s'appliquer, à des degrés divers, à tous les liquides de l'organisme dont le caractère essentiel est précisément leur altérabilité; c'est même en vertu de cette propriété qu'ils servent aux manifestations vitales qui ne sont au fond que l'expression d'un mouvement, d'une mutation perpétuels.

Pour obtenir des résultats rigoureux et pour donner une base solide à notre critique expérimentale, il est donc nécessaire que nous connaissions toutes les circonstances qui, soit au dedans, soit au dehors de l'organisme, peuvent modifier ou faire varier la quantité du sucre contenu dans le sang.

I. *En dehors du corps, après son extraction des vaisseaux, le sucre se détruit rapidement dans le sang.* — La première condition physiologique à remplir pour faire la recherche du sucre dans le sang est de prendre le sang tout chaud, en quelque sorte vivant, au moment où il sort des vaisseaux. Si l'on attend pour en faire l'analyse, la quantité de sucre qu'il contient ira en diminuant plus ou moins rapidement selon la température et pourra même disparaître complétement.

Nous établirons ce premier fait à l'aide d'une expérience

directe et simple dont nous avons maintes fois reproduit les résultats.

Expérience. — On retira à un chien 125 grammes de sang qu'on partagea dans cinq capsules en cinq parties égales de 25 grammes pour être analysées successivement au point de vue du sucre. On abandonna le sang à la température du laboratoire pendant une journée chaude d'été. Voici les résultats fournis par les cinq analyses successives :

			Sucre gr.
1°	analyse	faite immédiatement.	1,07 p. 1,000.
2°	»	après 10 minutes.	1,01
3°	»	après 30 minutes.	0,88
4°	»	après 5 heures.	0,44
5°	»	après 24 heures.	0,00

Ainsi il suffit de quelques heures pour que, à la température ambiante, le sucre disparaisse dans un sang qui en renferme les proportions ordinaires (de 1 gramme à 1gr,50 p. 1000).

D'où il résulte que l'expérimentateur qui aurait remis au lendemain le dosage du sucre n'en aurait pas reconnu la présence et que ceux qui auraient attendu des temps variables auraient obtenu des nombres très-différents les uns des autres.

De ce qui précède il découle ce précepte général qu'il faut agir immédiatement sur le sang pour empêcher, pour arrêter la destruction du sucre qui s'y fait très-rapidement ; autrement on trouverait des quantités de sucre qui ne représentent pas ce qui existe pendant la vie.

Mais il y a des cas, des circonstances de lieux qui rendent cette instantanéité dans les opérations physiologiques presque impossible, surtout quand on veut étendre ces recherches à la clinique afin de connaître la teneur du sucre du sang dans les divers états morbides. Nous avons cherché à arrêter ou à empêcher momentanément la destruction du sucre dans le sang afin de pouvoir faire son analyse à loisir. Les substances que nous avons essayées dans ce but sont nombreuses ; nous citerons seulement les acides phénique, sulfurique, chlorhydrique, acétique : c'est a ce dernier que nous avons donné la préférence. Nous ajoutons immédiatement au

sang, ou mieux nous versons dans le vase où il doit être recueilli une petite quantité (environ $\frac{1}{100}$) d'acique acétique cristallisable, de manière à donner au mélange une réaction très-franchement acide. Après cela, on peut attendre sans crainte le temps suffisant pour se transporter au laboratoire et faire l'analyse du sang. Voici une expérience qui fixera nos idées à cet égard.

Expérience. — Sur un chien on a recueilli 200 grammes de sang dans un vase au fond duquel on avait versé environ 2 grammes d'acide acétique cristallisable. On agita bien le sang à mesure qu'il s'écoulait, afin de mélanger uniformément l'acide. On fit quatre analyses successives, qui donnèrent les résultats suivants :

			Sucre.
1° analyse	faite	immédiatement, le 7 mai.	1,27 p. 1,000
2°	»	le lendemain, le 8 mai. .	1,20
3°	»	11 jours après, 10 mai. .	0,20
4°	»	13 jours après, 21 mai. .	0,00

Ainsi, dans ce cas, au lieu de se détruire en moins de vingt-quatre heures, le sucre n'a disparu qu'après treize jours; de sorte que, quelques heures après l'extraction du sang, ou même le lendemain, on aurait pu faire une analyse du sucre dans des conditions à peu près normales.

II. *Au dedans des vaisseaux, après la mort, le sucre disparaît rapidement du sang.* — Le sucre, avons-nous dit, ne se régénère plus dans le sang après la mort, mais il continue à s'y détruire : c'est pourquoi on n'en trouve plus dans les vaisseaux ni dans le cœur au bout d'un certain temps; mais, si l'on concluait de cette expérience négative, faite après la mort, à l'absence du sucre dans le sang pendant la vie, on ferait une conclusion absolument fausse. En effet, nos expériences nous permettent d'établir cette proposition que *jamais le sucre ne fait défaut dans le sang chez l'homme ou chez un animal vivant, soit à l'état normal, soit à l'état pathologique;* seulement, après la mort, la disparition de la matière sucrée a lieu graduellement et dans un temps d'autant plus court, toutes choses égales d'ailleurs, que la quantité de sucre renfermée dans le sang est moins considérable. Dans les conditions ordinaires,

lorsque la mort est brusque et que le sang renferme pendant la vie de 1 gramme à 1gr,50 de sucre pour 1,000, il faut, en général, dix à douze heures à une température ambiante moyenne pour qu'on n'en retrouve plus dans le sang; mais, dans le cas où la mort est survenue à la suite d'une maladie, qui a amené une extinction graduelle de la fonction glycogénique, la proportion du sucre peut descendre si bas qu'il suffit quelquefois de quinze minutes après la mort, ou même moins, pour que tout le sucre ait disparu du sang. C'est alors qu'un observateur non prévenu pourrait être trompé, comme je l'ai d'abord été moi-même, et croire que le sucre faisait réellement défaut dans le sang pendant la vie. Je me suis assuré, dans ces circonstances, que si, dans les derniers instants de l'agonie ou immédiatement après que la respiration et la circulation viennent de cesser, on prend le sang et qu'on le coagule instantanément par le sulfate de soude, on y constate toujours les caractères de la matière sucrée, qui bientôt se seraient évanouis, si l'on eût attendu. Cela nous montre en passant combien sont défectueuses et illusoires les autopsies faites vingt-quatre heures après la mort quand il s'agit de recherches de cette nature.

Nous reviendrons plus tard sur tous ces faits, et nous verrons que ce que nous disons ici de la destruction du sucre du sang doit s'étendre à la disparition du sucre du foie. Pour le moment, nous avons voulu seulement signaler à l'attention des physiologistes l'extrême destructibilité de la matière sucrée dans le sang après la mort, afin qu'ils soient bien avertis de la grande délicatesse de toutes les conditions physiologiques dont il faut tenir compte quand on se livre à la recherche du sucre dans les liquides ou les organes des animaux morts. Ce n'est pas tout, car les conditions physiologiques deviennent encore plus fugaces et plus difficiles à saisir quand il s'agit d'opérer sur l'organisme vivant.

III. *Chez l'animal vivant, la richesse sucrée du sang oscille constamment.* — Nous avons vu précédemment la matière sucrée du sang, tarie dans sa source après la mort, aller régulièrement en s'amoindrissant et en disparaissant. Il en est tout autrement pendant la vie; la fonction glycogénique

du foie qui déverse le sucre dans le sang, recevant tous les contre-coups des modifications nerveuses ou circulatoires, peut amener à chaque instant, à chaque minute, une variation dans la richesse sucrée du sang. Dans l'état normal, ces variations ou oscillations sont renfermées dans les limites de 1 à 3 p. 1,000 de sucre dans le sang. Au-dessous de 1 p. 1,000, l'activité nutritive n'est pas dans toute sa plénitude fonctionnelle; au-dessus de 3 p. 1,000, la limite de la capacité sanguine est dépassée; la matière sucrée déborde dans l'appareil rénal, et l'animal devient diabétique.

Nous ne voulons pas examiner ici toutes les conditions physiologiques qui peuvent faire changer la teneur du sucre du sang dans les diverses parties du système circulatoire, artériel ou veineux : ce sera l'objet d'études détaillées que nous exposerons prochainement; mais nous devons dès à présent être prévenus de cette mutabilité incessante du sucre dans le sang, afin d'éviter les causes d'erreur qui en seraient la conséquence. En effet, toute soustraction d'une certaine quantité de sang, toute influence nerveuse, anesthésique ou autre, deviennent une cause de perturbation instantanée, durable ou passagère dans la fonction glycogénésique. Si l'on fait par exemple deux prises de sang dans le même vaisseau, mais à quelques minutes, à quelques secondes de distance, on obtient des sangs réellement différents et non comparables pour la matière sucrée, qui peut avoir été accrue ou diminuée selon le degré de retentissement physiologique qui aura été exercé sur la fonction glycogénésique. C'est pourquoi nous donnons ce précepte expérimental rigoureux de faire l'extraction de deux sangs dont on veut comparer la richesse en sucre d'une manière absolument simultanée; autrement, s'il s'est écoulé un temps quelconque entre les deux prises de sang, les résultats se trouveront entachés d'erreur.

Nous croyons avoir fait suffisamment comprendre, par tout ce qui précède, la part d'importance relativement très-grande qu'il faut attribuer aux conditions physiologiques d'expérimentation dans les recherches du sucre dans le sang. Ces conditions sont relatives :

1° A l'oscillation permanente de la fonction glycogénique pendant la vie;

2° A la destructibilité incessante de la matière sucrée dans le sang après la mort.

La glycémie est un phénomène constant de l'organisme vivant, et elle cesse après la mort. En effet, la glycémie commence avec la vie et finit avec elle, parce qu'elle est liée aux phénomènes de la nutrition, qui ne peuvent disparaître sans que la vie disparaisse elle-même.

MATIÈRE MÉDICALE.

Notes sur les Styrax; par M. PLANCHON.

2° *Styrax solide* (suite).

Aux observations sur le styrax liquide, M. Krinos a ajouté des renseignements plus intéressants sur le *styrax solide* ou le *baume storax*. Nous les transcrivons ici tels qu'ils nous ont été communiqués.

« Le baume storax était, dès la plus haute antiquité, connu des Grecs, qui l'employaient comme encens (1) et comme médicament (2). D'après le récit d'Hérodote (3), ce sont les Phéniciens qui le portèrent aux Grecs.

« Mais Dioscoride (4), Pline (5) et Strabon (6) nous rapportent que le storax venait non-seulement en Syrie, mais aussi dans les provinces méridionales de l'Asie Mineure et dans les îles de Chypre et de Candie. Strabon, en outre, ajoute (7) qu'il venait en Éthiopie et qu'il était importé en Arabie (8).

« Suivant Dioscoride, le storax était une larme produite par un arbre qui ressemble au cognassier: il ajoute qu'il était de

(1) *Athénée*, t. XIV, p. 627.
(2) Hippocrate, édition de Littré. Voyez la table alphabétique.
(3) Hérodote, lib. III, 107.
(4) Dioscoride, lib. A., cap. LXXIX.
(5) Plinii, *Nat. Histor.*, lib. XII, cap. LV.
(6) Strabon, lib. XII, cap. VI, § 3 (très-intéressant à lire).
(7) Lib. XVI, cap. IV, § 13.
(8) Strabon, lib. XVI, cap. IV, § 26.

trois sortes. La première était en masses jaunes, onctueuses, résineuses, mêlées de grumeaux blanchâtres ; la seconde était en masses noires, friables et furfuracées ; la troisième, qui était rare, consistait en larmes ressemblant à la gomme, transparentes et couleur de myrrhe. Outre ces trois sortes, il existait une foule d'autres storax qui étaient le produit de falsifications.

« Du temps de Galien, le véritable storax était très-rare et le meilleur venait de Pamphylie : il était de couleur jaune (1).

« Les médecins postérieurs à Galien font mention de plusieurs sortes de storax, mais le plus en usage était le calamite et l'amygdaloïde. Cette seconde espèce était en larmes de la grosseur des semences de la pivoine (2). Il paraît que jusqu'à la fin du siècle dernier, ces deux espèces de storax se trouvaient dans le commerce du Levant (3) ; qu'à partir des premières années de notre siècle ce baume commença à être de plus en plus rare, jusqu'à sa complète disparition. Par conséquent, des produits provenant de plantes du même genre ou des produits de falsification ont pris la place de ce baume, et c'est à ces produits, qui n'avaient rien de commun avec le storax de la Méditerranée, que les pharmacologistes donnaient les noms grecs de calamite et d'amygdaloïde, etc.

« A cette confusion des choses et des noms j'ai voulu apporter quelques éclaircissements, et je suis heureux d'avoir découvert dans le commerce du Levant le véritable storax des anciens. C'est dans la Pamphylie que j'ai pu le trouver. Les Ottomans, qui habitent au pied du mont Taurus, recueillent et apportent dans la ville d'Attalia, capitale de la Pamphylie, deux espèces de ce baume : l'un est à l'état de sciure de bois, mêlé de petits grains résineux ; l'autre est un mélange de masses ayant la grosseur d'une noix, parfois enveloppées dans des feuilles de styrax, et de masses petites et opaques. Parmi ces dernières se trouvent des larmes transparentes.

Ces deux espèces de baume portent le nom de *Ghunluk,* qui signifie encens, parce que les habitants d'Attalia, tant musul-

---

(1) Galien, édit. de Kühn, XIV, 79.

(2) Manuscrit grec dans ma bibliothèque.

(3) Sestini dans ses voyages de 1782.

mans que chrétiens, l'emploient comme encens dans leurs mosquées et dans leurs églises.

« La quantité des deux espèces apportées chaque année dans cette ville ne dépasse pas 200 kilogrammes, dont 120 de la première espèce et 80 de la seconde. La première se vend au prix de 4 à 5 francs le kilogramme et la seconde au prix de 8 à 10 francs.

« Il paraît que ce baume vient naturellement comme au temps de Strabon, sans que les montagnards pratiquent des incisions sur les arbres, et c'est à cette cause qu'il faut attribuer sa rareté. »

L'arbre dont il s'agit dans cette communication est bien connu depuis le temps de Dioscoride. C'est le *Styrax officinale* L. Les feuilles, recouvertes à leur face inférieure d'une pubescence blanchâtre, qui enveloppent quelques-unes des masses de styrax que M. Krinos nous a envoyées, ne laissent aucun doute à cet égard.

Cette espèce est beaucoup plus répandue que le *Liquidambar orientale* Mill. On la trouve en Provence, en Italie, dans les îles de la Grèce, en Asie Mineure, en Syrie, et l'on se demande comment, avec une aire géographique aussi vaste, on ne trouve pas en plus grande abondance le produit qui en découle. Cela tient évidemment à ce qu'il faut pour la production du baume des conditions spéciales, que l'arbre ne trouve pas partout où il croît, même spontanément.

En 1857, mon frère, M. J. E. Planchon (1), a fait des incisions sur de grands exemplaires, qui viennent au jardin des plantes ou dans des propriétés particulières, à Montpellier, et il n'a jamais obtenu qu'une « minime quantité d'un suc laiteux, à saveur légèrement âcre, qui n'a pas laissé de trace appréciable en se desséchant. » Il n'a pas été plus heureux en Provence, dans une région plus chaude, à la chartreuse de Montrieux, où la plante croît spontanément et en abondance. Il est vrai que, dans cette localité, il avait affaire à des arbres de petites dimensions, ne dépassant pas la taille d'un arbre, et non plus aux gros aliboufiers (*Styrax*) que Duhamel (2) y avait vus au siècle

(1) J. E. Planchon, *Quelques mots sur l'origine du styrax calamite des anciens* (*Bulletin de la Société botanique de France*, juin 1857).

(2) *Traité des arbres*. Paris, 1775, t. II, p. 289.

dernier, et sur lesquels il avait observé « des écoulements assez considérables d'un baume très-odorant. »

En Italie, la plante ne présente pas non plus d'ordinaire d'exsudation résineuse. Ce n'est que dans des cas très-particuliers qu'on a pu observer quelque chose de semblable. Voici, par exemple, l'observation intéressante que rapporte à cet égard l'abbé Mazéas :

« Dans une plaine des environs de Tivoli, fermée du côté du nord et du nord-est, par une chaîne de montagnes contiguë au monte Gennaro, Rocca Giovane, San Polo, etc., qui forment un demi-cercle ouvert au midi, cet arbrisseau donne, par les incisions qu'on fait à son écorce, la résine précieuse connue sous le nom de *styrax en larmes*, tandis qu'il est stérile partout ailleurs; du moins les incisions m'ont été fort inutiles.

« Il m'a paru que c'est à la situation avantageuse de cet arbrisseau au pied du monte Gennaro, plutôt qu'à la nature et à la qualité du terrain, qu'on doit attribuer ce phénomène. En effet, il y fait beaucoup plus chaud que dans la grande plaine voisine, arrosée par le Teverone, comme je m'en suis assuré par le thermomètre; et j'attribue cet excès de chaleur aux rayons du soleil réunis par des montagnes disposées en demi-cercle, et réfléchis sur une plaine de peu d'étendue, qui n'est ouverte qu'au midi. Cette chaleur concentrée favorise sans doute l'exsudation d'une résine qui ne devient abondante que sous le climat brûlant de la Syrie (1). »

En somme ce n'est qu'en Orient que l'on exploite le baume Storax, tel que nous l'a envoyé M. Krinos. Il nous reste à examiner ce produit d'un peu plus près et à le comparer à ceux que nous offrent nos collections sous le même nom.

(*A suivre.*)

---

(1) Extrait d'une *Lettre à MM. les auteurs du Journal des savants, sur l'arbrisseau qui donne le styrax*, par M. l'abbé Mazéas, de la Société royale de Londres, correspondant de l'Académie des sciences et chanoine de la cathédrale de Vannes. *Journal des savants*, 1769, p. 104. — D'après J. E. Planchon, *loc. cit.*

Note sur la Potalia amara *Aublet;* par MM. E. HECKEL et A. HALLER.

Parmi les plantes intéressantes à plus d'un titre que notre colonie du continent américain renferme en assez grande abondance sur son sol riche et fertile, la Potalie amère (*Potalia amara* Aublet), malgré la singularité de ses propriétés déjà connues par son descripteur, a peu attiré l'attention des pharmacologistes. Les circonstances nous ayant permis d'avoir quelques échantillons (huit pieds entiers) en bon état et en fructification de cette plante, nous avons pensé qu'il pouvait être utile, malgré la petite quantité de matière première mise à notre disposition, d'ébaucher quelques recherches sur ce produit. Ce sont les résultats d'une première étude, très-incomplète, que nous venons faire connaître, nous réservant de la compléter sous peu et d'en rendre les faits plus précis.

Fasée-Aublet (1) s'exprime ainsi au sujet de cette plante, qu'il n'a trouvée, dit-il, que dans les grandes forêts : « Toutes « les parties en sont amères. Les jeunes tiges sont quelquefois « chargées de grains d'une résine jaune, transparente, qui, « étant exposée au feu, s'enflamme et répand une odeur appro- « chant de celle du benjoin. Les feuilles et les jeunes tiges « sont employées en tisanes, pour guérir les maladies véné- « riennes. Cette tisanne (*sic*), à forte dose, est vomitive, et par « là elle peut convenir pour débarrasser l'estomac dans le cas « où l'on craint d'avoir été empoisonné par le suc du magnoc « ou de quelque autre plante venimeuse (*sic*). Quelques habi- « tants du quartier de Aroura m'ont assuré s'en être servi avec « succès dans de pareilles circonstances. »

Dans cette description des propriétés de la plante, nous avons à relever un fait qui est inexact : toutes les parties de la plante ne sont pas amères : nous avons mâché nous-mêmes et fait mâcher par d'autres les feuilles jeunes et vieilles, sans jamais percevoir aucune sensation d'amertume, si prolongée qu'ait été

(1) Histoire des plantes de la Guyane française, t. II, p. 394. — Paris, Firmin Didot, 1775 (*cum tabula*).

la mastication. Ces organes, au contraire, possèdent une odeur et une saveur très-aromatiques, qui se retrouvent dans l'écorce de la tige aussi accentuées, et un peu plus atténuées dans celle de la racine. Quant au bois, il n'est absolument qu'aromatique ou à peine légèrement amer. C'est du moins ce que nous ont donné les échantillons secs qui nous ont été envoyés par notre ami M. Chalmé, pharmacien en chef de l'hôpital maritime de Cayenne. Cueillis en mai 1876, nous les avons eus le 26 juin. Ces observations, purement organoleptiques, nous donnèrent à penser immédiatement qu'il devait rester une dissociation dans les divers organes de la plante, des propriétés émétiques et amères (1) qu'Aublet considérait comme disséminées indistinctement dans toutes les parties. Les recherches chimiques pouvaient seules confirmer les résultats de cette première observation, et voici comment elles ont été conduites:

Le classement du genre *Potalia*, dans la famille des Strychnées, nous a fait suivre, dans nos analyses, le procédé d'extraction des alcaloïdes employé pour la *noix vomique* et les écorces des *Strychnos*. Le peu de matières mis à notre disposition ne nous a pas permis d'isoler l'alcaloïde à l'état cristallisé; nous espérons pouvoir sous peu opérer sur des quantités plus considérables et arriver à un résultat plus net.

La marche que nous avons suivie dans nos recherches est la suivante : 50 grammes de feuilles desséchées et pulvérisées furent traités, à trois reprises différentes, par 800 grammes d'eau acidulée avec 40 gouttes d'acide sulfurique au $\frac{1}{20}$; on fit bouillir à chaque fois le produit pendant un quart d'heure, on passa à travers une toile fine, et l'on reprit le résidu par l'eau acidulée. Les liqueurs réunies furent neutralisées par de la magnésie et évaporées au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse;

(1) A propos de ces propriétés De Candolle a fait remarquer fort judicieusement que cette plante a l'amertume des *Gentianées* et l'action vomitive des *Apocynées*, et qu'effectivement le genre *Potalia* est intermédiaire entre les deux familles. C'est là une preuve de plus de l'importance que doivent avoir les affinités naturelles des plantes pour la direction des recherches pharmacologiques et thérapeutiques. Cette considération a ajouté pour nous quelque intérêt à l'étude de la *Potalie* amère.

ce résidu fut traité à chaud, à trois reprises différentes, par 200 grammes d'alcool à 90°; les liqueurs alcooliques distillées laissèrent un extrait qui fut acidulé par quelques gouttes d'acide sulfurique étendu et puis traité à plusieurs fois par de la benzine pure, pour enlever les matières grasses; nous épuisâmes enfin le résidu aqueux, de nouveau neutralisé par de la magnésie, par le chloroforme.

Les liqueurs chloroformiques distillées donnèrent comme résidu un extrait de couleur ambrée, d'une amertume excessive, brûlant à la langue, émétique à faible dose (1), soluble dans l'eau, dans l'alcool, en partie soluble dans l'éther, brûlant sans laisser de résidu sur la lame de platine, donnant avec l'acide azotique une coloration rouge, passant à l'orangé, puis au jaune. Ce dernier caractère nous a fait supposer la présence de la *brucine.* Mais il nous a été impossible d'obtenir la réaction violette avec l'acide nitrique et le protochlorure d'étain (réaction caractéristique de cet alcaloïde). Les essais tentés pour trouver la strychnine n'ont pas été plus fructueux. Nous nous permettrons donc seulement de conclure, d'après ces premières recherches, que les feuilles de *Potalia amara* ne renferment ni strychnine ni brucine, et que leurs propriétés vomitives sont dues à un principe particulier que nous tenterons d'isoler dès que nous aurons de nouvelles matières à notre disposition.

Nous avons fait subir le même traitement à 30 grammes d'écorces de tiges de *Potalia*, et nous avons obtenu un extrait d'un brun bleuâtre, résineux, très-amer, soluble en partie dans l'eau acidulée, se colorant en rouge par l'acide azotique; néanmoins cette coloration était moins intense que celle obtenue avec l'extrait des feuilles. Ce produit ne nous paraissait pas jouir de propriétés vomitives, même absorbé à doses relativement élevées, par comparaison avec l'extrait des feuilles.

Nous nous proposons, dès que nous pourrons agir sur des quantités de feuilles considérables, de modifier notre procédé d'extraction, afin de ne pas avoir à craindre que l'alcaloïde

---

(1) Il suffit de quelques milligrammes appliqués sur la langue pour provoquer chez l'homme des nausées très-promptes accompagnées d'une sensation de strangulation particulière.

ne subisse une transformation sous l'influence de l'eau acidulée. Nous espérons aussi établir d'une façon plus nette la différence d'action du principe contenu dans les feuilles de celui contenu dans les écorces des racines et des tiges.

Pour le moment, nous avons acquis la certitude que les deux propriétés reconnues à la Potalie ne siégent point dans les mêmes organes : les feuilles sont émétiques et les écorces des tiges, amères.

Nous publions ci-après lé discours que M. Roux, inspecteur pharmacien de lá marine, a prononcé à l'ouverture du concours qui a eu lieu au mois de mars dernier, au port de Toulon, pour une place de pharmacien professeur.

Nous sommes heureux de donner ainsi à nos confrères de la marine un témoignage de haute estime et de sympathie, et de faire connaître la part qu'ils ont prise aux progrès des sciences qui se rattachent à la pharmacie.

Discours prononcé par M. Roux, inspecteur pharmácien de la marine, à l'ouverture du concours institué au port de Toulon pour une place de pharmacien professeur.

L'ouverture d'un concours est une solennité dans nos écoles. L'empressement avec lequel les officiers du corps de santé viennent suivre les émotions d'une grande lutte, le recueillement, l'attention qui président à cette réunion sont l'éloquente consécration du principe sur lequel repose l'avenir de notre enseignement. Institution libérale dans toute l'acception du mot, le concours permet aux membres d'une grande famille d'obtenir la juste rémunération de leurs labeurs et de leurs services.

Devant la conscience du juge qui se recueille, devant un auditoire instruit qui applaudit le mérite et repousse la médiocrité, le candidat peut compter sur la juste appréciation de ses connaissances. Il doit éloigner de son esprit toute appréhension, car les juges savent par expérience ce que les travaux du concours réclament d'énergie et d'application. Le concurrent

est sûr de leur bienveillante équité puisqu'une étroite solidarité lie des hommes qui ont partagé les mêmes labeurs et ont souvent couru les mêmes dangers dans les mêmes épidémies.

Le concours terminé, l'élu du jury aura la haute responsabilité de l'enseignement. Pénétré de l'importance de sa mission, marchant sur les traces des collègues qui honorent nos écoles, le nouveau professeur contribuera par ses efforts à l'avancement des sciences professionnelles.

Par son exemple et ses travaux, il répandra le goût de l'étude et des recherches scientifiques parmi les élèves.

Vous ne l'ignorez pas, messieurs, l'enseignement est donné, dans nos ports par des hommes distingués; aussi je saisis avec empressement cette occasion pour exposer rapidement les travaux accomplis par nos professeurs et par d'autres pharmaciens de la marine.

MM. les officiers de marine, d'artillerie et du corps de santé connaissent le talent et la brillante élocution du professeur de chimie de cette école. L'édilité de Toulon est redevable à M. Fontaine de l'analyse de plusieurs eaux du pays. Dans l'ouverture des cours de 1873 à 1874, il a développé des considérations intéressantes sur les doctrines de la chimie.

Un autre professeur, M. Héraud, vient de publier un excellent recueil qui, sous le titre modeste de *Dictionnaire des plantes médicinales*, est appelé à vulgariser, dans nos écoles de la marine, des notions importantes de botanique et de matière médicale. Après avoir décrit la plante, sa culture, sa conservation, son mode d'administration, avoir signalé les médicaments qu'il faut éviter de lui associer ou qui peuvent la suppléer, l'auteur examine son influence sur l'économie animale et les applications rationnelles ou empiriques dont elle a été l'objet. M. Héraud termine son ouvrage par une classification des plantes d'après leurs propriétés médicinales, avec clef dichotomique, et par un mémorial thérapeutique.

L'éloge de ce livre est en entier dans les lignes suivantes : « J'ai cherché, dit l'auteur, à me mettre à la portée de tous par la précision des détails et l'abondance des renseignements. » M. Héraud a tenu parole. Son livre est donc destiné à figurer avec honneur dans toutes nos bibliothèques.

Nous devons à M. Bavay, professeur d'histoire naturelle médicale et de pharmacologie dans ce port, des recherches sur les plantes et les reptiles de la Nouvelle-Calédonie.

Un ancien collègue, observateur distingué, M. Heckel, ex-professeur agrégé à l'École de Montpellier, aujourd'hui professeur à l'École supérieure de pharmacie de Nancy, auteur de divers mémoires et entre autres d'un travail important au point de vue botanique et thérapeutique sur le *Fontanea Pacheri*, vient d'inaugurer son professorat, à Nancy, par une savante thèse sur la motilité de quelques organes reproducteurs des phanérogames.

Des travaux importants ont également été entrepris par les professeurs d'autres écoles : M. Jouvin a fait des observations sur la conservation des carènes en fer et du doublage des navires. M. Delavaud, auteur de plusieurs analyses d'eaux minérales, de recherches sur divers faits de tératologie végétale et d'indications sur la chimie physiologique des êtres vivants, a publié dans ces derniers mois des considérations sur les sciences naturelles.

M. Peyremol a étudié d'une manière remarquable la floraison de l'*Eucalyptus globulus*.

Le port de Brest compte aussi son contingent de brillants pionniers du progrès. M. Hetet a rendu un véritable service à nos écoles en publiant un traité complet de chimie en harmonie avec les idées nouvelles. Son ouvrage convient aux officiers de santé de la marine qui désirent suivre la science dans son évolution rapide et acquérir sur les découvertes modernes des connaissances sérieuses ; il comble une des lacunes les plus regrettables dans notre littérature scientifique.

L'auteur a discuté avec soin la valeur des théories émises sur les plus importants sujets de la chimie. On sait que l'histoire même des erreurs de l'esprit humain n'a peut-être pas moins d'utilité que celle des vérités conquises par l'intelligence de l'homme. La science n'est pas une chose absolue, car elle se compose de faits qui, trop souvent, sont contredits par des observations nouvelles, et de théories sans cesse modifiées et remplacées par d'autres. N'est-ce donc pas épargner des tentatives inutiles que de montrer les illusions qui l'ont égarée

avant d'atteindre la voie que nous croyons être aujourd'hui celle de la vérité? Il faut savoir gré à M. Hetet d'avoir donné l'exemple de ces recherches consciencieuses ayant pour objectif l'historique de la science.

Les procédés volumétriques sont exposés avec soin dans cet ouvrage. On y trouve aussi des indications pleines d'intérêt et d'actualité sur les produits explosifs. Les applications de ces corps à la pyrotechnie donnent une grande importance aux considérations que M. Hetet a formulées sur les redoutables agents de destruction dont la chimie a enrichi l'art de la guerre.

C'était sans doute une tâche difficile que de réunir en un seul faisceau, et surtout de présenter sous forme dogmatique les divers et nombreux matériaux légués à la science depuis des siècles. L'auteur, je puis le dire ici sans troubler sa modestie, s'en est acquitté avec talent.

J'ajouterai que M. Hetet vient de s'occuper avec succès de la purification des eaux des condenseurs à surfaces. Ses observations seront certainement mises à profit dans la marine.

L'*Histoire du chêne*, par M. Coutance, est un des livres intéressants publiés dans ces dernières années. Il est destiné à ajouter un titre de plus à ceux que des membres de l'Institut tels que Lesson, Gaudichaud, ont acquis à notre spécialité.

En cœur reconnaissant pour l'arbre de son pays, le professeur de Brest a écrit avec un véritable talent l'histoire de ce géant des forêts, dont l'ombre a si longtemps couvert les menhirs, les dolmens, les cromlechs de la vieille Armorique. Le chêne a été étudié par M. Coutance sous ses divers aspects. Il nous dit ce qu'il a été dans l'antiquité, ce qu'il est dans la nature et le parti que les constructions navales, les sciences, les arts peuvent tirer de ce précieux végétal. Le professeur de Brest a bien rempli sa tâche et il était difficile de mieux exposer les services que le chêne a rendus à l'humanité. M. Coutance, comme le dit M. Aude dans un article bibliographique, a mis dans son ouvrage tout son cœur de Breton, son talent d'écrivain, sa science de professeur et son dévouement pour la marine.

M. Lejeune, dont nous regrettons l'éloignement de nos ca-

dres à la suite d'infirmités contractées au service, a fait connaître un alcoomètre pondéral qui a été l'objet, dans le monde savant, d'un rapport très-élogieux.

M. Constantin, ex-pharmacien de la marine, a enrichi l'industrie des poteries d'un vernis facile à préparer et tout à fait exempt de plomb. M. Salvetat, dans un rapport sur les travaux intéressants de notre ancien collègue, déclarait à la Société d'encouragement que M. Constantin avait rendu un véritable service à l'art de la céramique commune et il ajoutait que ses observations seraient mises à profit non-seulement en Bretagne, mais encore dans toutes les parties de la France.

Ajoutons, messieurs, à ces appréciations, un rapide exposé des travaux accomplis par d'autres pharmaciens de la marine.

La science leur est redevable de nombreuses et intéressantes recherches sur les produits médicinaux, les matières tinctoriales et les eaux des pays d'outre-mer. Nos collègues ont fourni des documents importants à l'hydrologie. Cette science, si simple au premier abord, a été l'objet d'un grand nombre de recherches qui paraissent l'avoir complétement épuisée; il n'en est rien cependant. L'histoire chimique, hygiénique et industrielle de l'eau offre de nombreures lacunes. Les progrès de l'hygiène publique y soulèvent à chaque instant des problèmes importants à résoudre. Il n'est pas jusqu'au drainage, cette précieuse conquête de l'agriculture, qui ne vienne encore étendre le domaine de cette science, lui créer des ressources inespérées et faire envisager sous un aspect inattendu tout ce qui intéresse les recherches et le choix des eaux destinées à l'industrie, à l'alimentation des hommes et des animaux.

Tel est en effet l'enchaînement des connaissances humaines que les progrès réalisés dans une partie quelconque de leur domaine réagissent tôt ou tard sur les autres en les entraînant dans le mouvement universel.

Des pharmaciens de la marine, en examinant les eaux de la Cochinchine, ont cherché à y doser les matières organiques. Il n'est pas douteux que l'emploi de ces eaux contaminées par des produits d'origine végétale et animale ne soit pour beau-

coup dans le développement des dysenteries si meurtrières pour les Européens.

M. Louvet a publié le résultat de ses observations sur la température et la salure des eaux du canal de Suez et de la mer Rouge. Il a signalé dans le canal trois zones différant au point de vue de la salure. La première, de Port-Saïd à 16 kilomètres au delà ; le chiffre des chlorures y varie de 20 à 32 grammes et la densité de 1,017 à 1,024, selon que les pluies ont été plus ou moins abondantes et que le Nil gonflé et refoulé par les vents du nord se répand en quantité variable dans le grand lac qui l'avoisine. La deuxième, de 16 à 60 kilomètres plus haut, contient de 37 à 38 grammes de chlorures, correspondant à une densité de 1,025 à 1,035. La troisième s'étend des lacs Amers jusqu'à une vingtaine de kilomètres de Suez. Ces eaux renferment de 60 à 65 grammes de chlorures et possèdent une densité qui se rapproche de 1,050. On pourrait croire que les vingt derniers kilomètres doivent participer de la salure de la mer Rouge. Il n'en est rien : d'après M. Louvet, toute la portion du canal jusqu'à Suez roule des eaux de surface moins riches que celles de la mer Rouge, tandis que les eaux du fond présentent une densité et une salure considérables.

Il affirme que la nappe supérieure est influencée par de nombreuses sources existant dans le voisinage, et dont la présence est accusée, le long du canal, par une végétation particulière (artichauts), tandis que la couche inférieure est constituée par un courant d'eau très-salée venant des lacs et allant restituer du sel à la mer Rouge. Le léger remous que l'on aperçoit sur les bords du canal ne serait autre chose, d'après M. Louvet, que la manifestation de ces courants contraires superposés.

Ces recherches de notre collègue sur la salure des eaux ont été suivies de celles entreprises sur le même sujet par M. Bouquet de la Grye, ingénieur hydrographe. Vingt-quatre essais de titrage faits pendant la traversée du canal de Suez lui ont permis, comme à M. Louvet, de tracer la courbe de chloruration des eaux, courbe qui, *à priori*, modifie les idées que l'on pourrait avoir sur l'influence exercée par la surélévation du

niveau de la mer Rouge sur celui de la Méditerranée. M. Bouquet de la Grye a cherché à démontrer, par de nombreux exemples pris sur les densités données par les physiciens, que les résultats déduits de la chloruration s'accordent avec ceux obtenus directement. Il en conclut, au moins en ce qui concerne les mesures *de densité prises à bord*, qu'il est plus exact de rechercher cette densité au moyen du titrage en chlore de l'eau de mer que de l'obtenir directement par l'emploi du densimètre.

Après avoir construit un diagramme donnant graphiquement la relation entre la température, la dilatation, la densité et la chloruration, il dit que cette clef pourra servir à analyser quelques phénomènes d'équilibre de la mer. M. Bouquet de la Grye affirme que la chlorurométrie aura de l'importance non-seulement pour la détermination des atterrissages, mais encore pour l'examen des courants. Il ajoute même, dans des considérations présentées dernièrement à l'Institut, que son étude ouvre une voie nouvelle dans une partie de la physique discutée de nos jours, celle qui a trait à la forme réelle de notre planète.

D'après ce rapide aperçu, vous voyez que M. Louvet, dans ses recherches sur la salure des eaux, a traité un sujet dont l'importance est à l'ordre du jour.

La composition, le rôle et les applications de certains engrais ont été étudiés avec une grande habileté par M. Decugis, pharmacien de première classe. Un de ses collègues, M. Cavalier, a fait des observations sur la dynamite.

La science doit encore aux chimistes de la marine d'autres intéressantes recherches. Sans parler de MM. Gauthier et Étienne, qui ont payé de leur vie le dévouement au service, je citerai M. Garnault, qui a contracté en Cochinchine, au milieu de travaux météorologiques et chimiques, une maladie qui donne encore les plus vives inquiétudes à sa famille et à ses nombreux amis. L'hydrologie lui est redevable de diverses investigations sur les eaux des puits, sources et rivières de la Nouvelle-Calédonie.

M. Garnault a employé avec succès les procédés hydrotimétriques dans ses nombreuses recherches. Vous savez tous que la

teinture de savon est une pierre de touche dans l'examen des eaux douces. Il suffit d'une burette graduée, d'un peu d'alcoolé de savon et de quelques flacons pour assigner à une eau sa place dans une classification rationnelle. Les officiers du corps de santé de la marine, aidés de quelques autres réactifs, pourront ainsi déterminer approximativement la valeur des eaux de sources, de rivières et en guider le choix suivant leur destination, au grand avantage de l'industrie, et surtout de la santé de nos équipages.

M. Delteil, pharmacien de première classe, s'occupe aujourd'hui avec succès, à la Réunion, de la question importante des textiles. Les Antilles doivent à nos collègues, parmi lesquels nous pourrons nommer Achard, Plagne, MM. Hetet, Delavaud, Coutance, Peyremol, Sambuc, Cuzent, etc., des observations pleines d'intérêt sur l'industrie sucrière, les matières grasses, les textiles, les poisons végétaux, les eaux minérales et économiques.

Tous ces services rendus à la science et à l'État par les chimistes de la marine nous font désirer que des modifications soient introduites dans les cadres actuels, et qu'il soit accordé à ces officiers autant de places de pharmaciens en chef que de professeurs, de manière à établir dans l'enseignement le parallélisme ou l'égalité des chances d'avancement avec leurs collègues de la médecine.

Ce serait là une rémunération méritée par des hommes dont l'éducation première, le dévouement à nos chers malades, les travaux scientifiques et la distinction de l'enseignement font des membres utiles de la grande famille maritime.

BIBLIOGRAPHIE.

Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques appliqués aux arts et à l'industrie; par P. A. BOLLEY. — *Quatrième édition revue et augmentée* par le Dr ÉMILE KOPP, professeur de chimie industrielle et directeur du laboratoire de chimie technologique à l'École polytechnique fédérale de Zurich, avec la collaboration de R. GNEHM, G. WYSS, J. WEINMANN ET H. SCHMID, préparateurs au laboratoire de chimie

technologique de l'École polytechnique. — Deuxième édition française traduite par le Dr L. GAUTIER. Avec 126 figures dans le texte. — Un volume in-8 de 1100 pages avec 126 figures dans le texte. Prix : 12 francs. — Librairie Savy, 77, boulevard Saint-Germain.

La première édition française de ce livre, qui a paru en 1869, est épuisée depuis 1873. Celle que l'éditeur publie aujourd'hui est la traduction de la quatrième édition allemande, mise au courant des progrès les plus récents par M. Kopp.

Les seize premiers chapitres sont consacrés aux principes généraux de l'analyse chimique, à la préparation et à l'emploi des réactifs, à l'analyse de l'eau, à l'essai des corps simples non métalliques, des acides, des alcalis, des métaux, de la poudre, du coton-poudre, de la nitroglycérine, etc. Les autres chapitres traitent de la chlorométrie, des matières colorantes, de l'analyse organique élémentaire, des huiles grasses et volatiles, des savons, de la bière, du vin, de l'alcool et des eaux-de-vie, du sucre et du miel, de l'amidon, de la farine et du pain, du lait, du thé, du café, du chocolat, des fibres textiles, des engrais et des méthodes aréométriques.

L'excellent livre de MM. Bolley et Kopp est véritablement un répertoire complet des procédés dont le pharmacien, le chimiste et l'expert peuvent avoir besoin.

Tratado de farmacia operatoria o sea farmacia experimental; par RAIMUNDO FORS Y CORNET, 2e édition considérablement augmentée, par M. FEDERICO PRATS GRAU. — Barcelone. Les livraisons 6 à 13 viennent de paraître.

CHRONIQUE SCIENTIFIQUE.

Société de prévoyance des pharmaciens de première classe du département de la Seine. — Séance du 13 juin 1876. — Présidence de M. DUROZIEZ. — La Cour de Nîmes a condamné Mme veuve Marcellin à 500 francs d'amende et 10 francs de dommages et intérêts pour avoir vendu du vin de quinquina.

MM. S... et T... ce dernier prête-nom, ont été condamnés

à 500 francs d'amende et 100 francs de dommages-intérêts. Le tribunal a en outre ordonné la fermeture de l'officine et l'apposition de deux affiches.

M. Bertrand, Mme veuve Froment, Mme Vallée, Mme veuve Thévenot et Mme veuve Jampierre ont été condamnés à 500 francs d'amende et à des dommages et intérêts.

Séance extraordinaire du 27 juin.

M. le président expose l'objet de la réunion; il s'agit d'étudier les diverses questions portées à l'ordre du jour du congrès de Clermont-Ferrand, notamment la fondation d'une Association générale des Sociétés de pharmacie de France.

M. ... annonce au conseil que M. Crinon est l'auteur d'un travail sur la création de l'association générale, qui a été lu et discuté par le bureau; il est convaincu que la lecture de ce contre-projet éluciderait la question. M. Crinon donne lecture de son contre-projet.

Le président met aux voix la question de savoir si la Société doit être représentée au congrès de Clermont-Ferrand. A l'unanimité, le conseil décide qu'il y a lieu d'élire des délégués conformément au programme du congrès, et la nomination d'une commission pour étudier le travail de M. Crinon. Cette commission est composée de MM. Genevoix, Crinon, Fontoynont, Petit et Thomas.

Médecins et pharmaciens réservistes. — Le ministre de la guerre vient de décider que les internes des hôpitaux en médecine et en pharmacie, appartenant à la classe de la réserve, seraient dispensés du service militaire qu'on exigeait d'eux. Ils ne seront désormais appelés que s'ils peuvent être utiles comme médecins ou pharmaciens; dans le cas contraire, ils continueront leurs fonctions à l'hôpital civil auquel ils sont attachés.

Service de santé militaire.— M. Chalet, pharmacien-major de première classe, est nommé officier de la Légion d'honneur. M. Gallimard, pharmacien-major de deuxième classe, est nommé chevalier de la Légion-d'honneur.

M. Camus est nommé pharmacien-major de deuxième classe.

M. Filhol, naturaliste au muséum d'histoire naturelle, est nommé chevalier de la Légion d'honneur.

M. Christian Ehremberg, célèbre naturaliste allemand, vient de mourir à l'âge de quatre-vingt-un ans.

M. Cazeneuve est nommé doyen de la Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Lille.

M. Schutzenberger est nommé professeur de chimie minérale au Collége de France.

Notre savant collaborateur M. Jungfleisch est nommé professeur de chimie organique à l'École supérieure de pharmacie de Paris, en remplacement de M. Berthelot.

M. Heckel est nommé professeur d'histoire naturelle à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'ergot de seigle; par MM. G. Dragendorff et Padwissotzky (1). — 1° La substance active du seigle ergoté est visqueuse, de nature colloïdale; elle existe dans l'extrait aqueux du seigle ergoté; l'alcool à 40 ou 50 p. 100 la précipite de l'extrait aqueux. Simplement desséchée, elle devient difficilement soluble dans l'eau; elle retient avec ténacité des sels minéraux dont on ne parvient pas à la débarrasser. Elle a reçu le nom de *scléromucine;* elle est azotée, mais se comporte vis-à-vis des réactifs d'une toute autre façon que les substances albuminoïdes, les alcaloïdes et les glycosides. Elle retient 8,26 p. 100 d'humidité, et 26,8 p. 100 de cendres;

(1) *Pharmaceutical Journal*, 17 juin 1876.

l'analyse y constate 29 de carbone, 6,44 d'hydrogène et 6,41 p. 100 d'azote. Son imparfaite solubilité dans l'eau quand on l'a desséchée fait obstacle à son usage thérapeutique.

L'ergot contient 2 à 3 centièmes de son poids d'une autre substance soluble dans l'eau, soluble à froid dans l'alcool à 45 p. 100, comme aussi dans l'alcool à 75 pour 100 bouillant; à cause de ses faibles propriétés acides, ce corps a reçu le nom d'*acide sclérotique*. Il traverse le dialyseur avec diverses autres substances; mais, dans son état de pureté, il constitue une matière colloïdale. L'alcool à 90 p. 100 le précipite de sa solution en même temps que de la chaux, de la potasse, de la soude, de la silice et du manganèse; après un contact avec l'acide chlorhydrique, la plus grande partie des cendres peut être précipitée par l'alcool absolu. L'échantillon analysé ne contenait que 3 à 4 pour 100 de cendres, 40 de carbone, 5,2 d'hydrogène et 4,2 pour 100 d'azote. L'acide sclérotique forme avec la chaux une combinaison que l'acide carbonique ne décompose point, et qui laisse à l'incinération 19 à 20 p. 100 de carbonate de chaux. Il se comporte vis-à-vis des réactifs comme la scléromucine. Administré à des grenouilles, en injections sous-cutanées, à la dose de 2 à 4 centigrammes, l'acide sclérotique amène une paralysie complète, avec un état de ballonnement qui peut persister pendant six à sept jours. L'emploi de l'acide sclérotique semble justifié par sa grande solubilité dans l'eau, et par l'innocuité de sa présence dans le tissu cellulaire quand on l'administre en injections sous-cutanées. Le professeur Von Holst l'a injecté chez l'homme à la dose de 4 à 5 centigrammes pendant un an et demi, presque chaque jour, et il se loue de son efficacité.

L'acide sclérotique n'appartient ni au groupe des alcaloïdes, ni à ceux des matières albuminoïdes ou des glycosides. Il est insipide et inodore, on peut l'obtenir incolore et peu hygroscopique.

2. La matière colorante rouge est utile à connaître pour les recherches judiciaires; le plus souvent elle se dépose à l'état de combinaison calcaire insoluble dans l'eau et dans l'alcool. On l'extrait à l'aide de l'alcool, après un traitement préalable de la poudre d'ergot par une solution aqueuse d'acide tar-

trique; mais la purification de ce produit occasionne une perte considérable due à la formation d'un produit brun résinoïde. Cette substance colorante, *la sclérérythrine*, est insoluble dans l'eau; elle se dissout aisément dans l'alcool fort ou dilué, l'éther, le chloroforme, les solutions aqueuses étendues de potasse caustique et l'ammoniaque. Ses solutions alcalines ont la belle couleur pourpre des solutions de murexide. Si l'on ajoute un acide à ces solutions alcalines, elles sont décomposées; en agitant la liqueur avec de l'éther, ce liquide enlève la sclérérythrine.

La solution alcoolique de sclérérythrine additionnée de sulfate d'aluminium ou de chlorure de zinc donne une splendide coloration rouge; avec les sels de calcium, de baryum et de quelques autres métaux on a un précipité bleu. Dans l'ergot en état de maturité, la proportion de cette substance n'est guère que de $\frac{1}{20{,}000}$ à $\frac{1}{10{,}000}$.

3. En même temps que la sclérérythrine, on obtient une autre petite quantité d'une matière colorante assez semblable à la précédente, insoluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme et l'éther, soluble dans les solutions de potasse auxquelles elle communique une magnifique coloration violette; l'acide acétique la précipite de ses solutions alcalines. On peut l'obtenir en solution, en traitant par la solution de potasse caustique le résidu de l'ergot déjà épuisé par l'eau, l'alcool et l'éther; le rendement est d'environ 1 millième du poids de l'ergot. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en bleu violacé, ce qui lui a fait donner le nom de *scléroïodine*. Elle contient 64,88 de carbone, 5,5 d'hydrogène et 3,87 p. 100 d'azote, enfin 25,5 d'oxygène p. 100. Cette substance, faiblement active, ressemble à la sclérérythrine; elle paraît en dériver.

4. Quand on a traité la poudre d'ergot par l'eau acidulée par l'acide tartrique, après en avoir extrait par l'alcool la sclérérythrine et une petite quantité de scléroïodine, on peut encore en extraire par l'éther une masse cristalline, en grande partie constituée par des aiguilles cristallines à peu près incolores et partiellement par des tables et des plaques d'un jaune citron. Les aiguilles cristallines peuvent être purifiées par une cristal-

lisation nouvelle dans le chloroforme ; ce produit pur a reçu le nom de *sclérocristalline*. Ce principe est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther ; les solutions caustiques de potasse et d'ammoniaque le dissolvent. Il renferme 61,11 de carbone, 4,91 d'hydrogène et 56,98 p. 100 d'oxygène ; ces chiffres correspondent à peu près à la formule $C^{20}H^{10}O^{8}$.

La matière cristalline jaune paraît être un hydrate de sclérocristalline ; on l'a nommée *scléroxanthine* ; sa composition correspond à la formule $C^{20}H^{10}O^{8} + 3H^{2}O^{2}$; elle contient 13 à 14 p. 100 d'eau. En chauffant la scléroxanthine avec du chloroforme, on la transforme en sclérocristalline. Ces deux matières cristallisées paraissent dénuées d'action sur les grenouilles.

5. Une substance jaune accompagne le principe coloré précédemment décrit ; elle est amorphe, soluble dans les matières grasses et dans le chloroforme ; elle est sans action sur les grenouilles.

6. Une substance brune, résineuse, soluble dans les corps gras et dans l'alcool, n'a pas produit d'effet sur les grenouilles.

7. L'ergotine et l'ecboline de Wenzel se sont montrées à peu près dépourvues d'action sur les grenouilles.

8. MM. Dragendorff et Padwissotzky ont préparé l'ergotinine de M. Tanret ; ils ne la considèrent pas comme une espèce chimique définie. L'ergotinine n'est pour eux qu'un mélange de sclérérythrine et de diverses autres substances. C'est à la sclérérythrine qu'il faut attribuer la réaction que donne l'acide sulfurique, réaction signalée par M. Tanret et déjà indiquée par MM. Dragendorff et Padwissotzky ; c'est la sclérérythrine qui est l'agent actif de l'ergotinine de M. Tanret.

Observations de M. Tanret à propos de la note de MM. Dragendorff et Padwissotzki.

Dans le cours de mes recherches sur l'ergot de seigle, j'ai isolé une matière colorante qui se trouve être la sclérérythrine de MM. Dragendorff et Padwissotzki. Il m'a suffi pour la préparer de traiter par un acide la solution de l'extrait alcoolique d'ergot dont on a séparé la matière grasse et la résine. La sclé-

rérythrine précipitée est recueillie et purifiée par dissolution dans l'éther. L'étude qu'il m'a été ainsi donné de faire de cette substance me permettrait de montrer par de nombreuses preuves que mon ergotinine *ne peut* contenir la moindre trace de sclérérythrine ; je me bornerai à quelques-unes seulement dont l'évidence s'impose d'elle-même et empruntées aux propriétés que M. Dragendorff attribue à la sclérérythrine.

La sclérérythrine est une matière rouge. Ses solutions alcooliques ou éthérées sont d'un jaune rouge intense. Une trace suffit pour donner avec les alcalis étendus « *une splendide coloration de murexide* »; or l'ergotinine est presque incolore, et avec les alcalis elle ne donne lieu à aucune réaction colorée.

Si l'on vient à traiter par un acide la solution alcaline de sclérérythrine et qu'on agite avec de l'éther, la matière colorante passe dans l'éther. Le contraire a lieu avec l'ergotinine ; les acides l'enlèvent à sa solution éthérée.

Quant à la coloration violette que produirait l'acide sulfurique avec la scléroïodine, elle ne peut être confondue avec celle qui caractérise l'ergotinine. L'acide sulfurique seul ne donne avec cette dernière qu'une coloration bleu verdâtre ; il faut pour que la coloration jaune rouge puis d'un magnifique violet bleu se manifeste que l'acide ne soit pas trop concentré, mais étendu de 1/8 d'eau environ, et ce qui est indispensable, d'éther sulfurique, n'y eût-il pour ainsi dire que des traces. Du reste l'ergotinine est soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'éther, tandis que la scléroïodine ne le serait pas.

Comme M. Dragendorff ne nomme pas les autres substances qu'il dit être mélangées à la sclérérythrine pour constituer l'ergotinine, je n'ai pas à m'en occuper pour le moment. N'en serait-il pas d'elles comme de la sclérérythrine?

J'exprimerai le regret en finissant, regret que partageront sans doute ceux que l'étude du seigle ergoté intéresse, que M. Dragendorff n'ait pas donné des détails plus explicites sur les propriétés et la préparation de ces corps qu'il donne comme étant les principes actifs de l'ergot, la scléromucine et l'acide sclérotique.

Sur la pilocarpine; par M. Kingzett (1). — Pour obtenir la pilocarpine, M. Kingzett épuise les feuilles de jaborandi avec de l'eau à 70° c., il acidule le liquide, le chauffe pour coaguler les substances albumineuses et il le filtre. L'alcaloïde est précipité de cette liqueur par l'acide phosphomolybdique; le précipité est lavé, traité à chaud par une solution de baryte; enfin dépouillé de l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique. L'alcaloïde ainsi préparé retient une trace de baryte que l'on n'en peut isoler qu'avec de l'acide sulfurique.

Les tiges et les petits rameaux ont été épuisés séparément par l'eau; par une addition d'alcool le liquide extractif a été dépouillé des matières albumineuses, puis concentré en consistance sirupeuse. Le résidu fut additionné d'ammoniaque, puis agité avec du chloroforme et de l'éther. Après avoir acidulé le liquide, on en a précipité l'alcaloïde au moyen de l'acide phosphomolybdique. M. Kingzett n'a pas réussi en suivant cette marche à obtenir des cristaux de chlorhydrate de pilocarpine, mais en traitant leur solution par l'oxyde d'argent, il a séparé la pilocarpine amorphe; desséchée sur l'acide sulfurique, celle-ci a donné à l'analyse des chiffres qui correspondent à la formule $C^{46}H^{34}Az^{4}O^{8}, H^{2}O^{2}$.

L'auteur a examiné un composé platinique obtenu en mélangeant une solution alcoolique de bichlorure de platine avec une autre solution alcoolique de pilocarpine acidulée par l'acide chlorhydrique, le précipité redissous dans l'eau chaude a donné des cristaux octaédriques dont la composition répond à la formule $C^{46}H^{34}Az^{4}O^{8}2HCl^{2}, PtCl^{4}$.

Sucre de glycose pur; par M. Neubauer (2). — Il est assez difficile d'obtenir du sucre de glycose parfaitement pur en se servant de la fécule de pommes de terre. L'emploi de l'alcool, déjà conseillé par M. Schwarz, a conduit M. Neubauer au mode opératoire suivant :

On ajoute 30 à 40 c. c. d'acide chlorhydrique fumant à 500 ou 600 c. c. d'alcool à 80 p. 100, et l'on introduit peu à

(1) *Pharmaceutical Journal*, 24 juin 1876.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie.*

peu dans ce mélange du sucre de canne pulvérisé aussi pur que possible. On agite le mélange à chaque addition de sucre, et, quand la cristallisation de la glycose apparaît, on décante le liquide pour l'isoler de la petite quantité de sucre de canne non encore transformée et on le laisse cristalliser. Les cristaux de glycose sont recueillis sur un filtre, lavés à l'alcool jusqu'à ce que le liquide ait perdu toute acidité, après quoi on les exprime sur du papier à filtrer, et on les laisse dessécher à l'air. On les obtient d'une plus parfaite pureté en les faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool absolu bouillant. G. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Dérivés par substitution de l'acide citrique; essai de synthèse de cet acide; par M. B. Pawolleck (1). — On sait que l'acide aconitique $C^{12}H^{6}O^{12}$ diffère de l'acide citrique $C^{12}H^{8}O^{14}$ par les éléments de l'eau en moins. L'auteur a cherché à combiner l'acide hypochloreux avec l'acide aconitique pensant obtenir ensuite l'acide citrique en remplaçant le chlore par de l'hydrogène dans le nouveau composé

$$\underset{\text{Acide aconitique.}}{C^{12}H^{6}O^{12}} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{ClHO^{2}} = C^{12}H^{7}ClO^{14}$$

$$C^{12}H^{7}ClO^{14} + H^{2} = \underset{\text{Acide citrique.}}{C^{12}H^{8}O^{14}} + HCl$$

L'acide aconitique se combine en effet à l'acide hypochloreux, mais au delà de ce point l'hypothèse de l'auteur ne s'est pas réalisée.

La préparation de l'acide aconitique est toujours délicate. L'auteur a obtenu des résultats relativement favorables en chauffant par petites portions de l'acide citrique : on chauffe rapidement jusqu'à l'ébullition de l'acide citrique dans un ballon muni d'un tube incliné de 50 centimètres et l'on main-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 150.

tient l'action de la chaleur jusqu'à ce que le tube se soit recouvert intérieurement dans toute sa longueur de gouttelettes huileuses ; on mélange alors le produit avec 15 grammes d'eau. Réunissant plusieurs produits ainsi obtenus, on les chauffe au bain-marie en agitant fréquemment ; après un certain temps la matière devenue très-épaisse se solidifie quand on la laisse refroidir. On la pulvérise, on l'épuise par l'éther *pur* et *sec* qui ne dissout que l'acide aconitique. L'acide obtenu par évaporation de la liqueur est purifié par cristallisation dans l'eau.

L'acide aconitique pur ne trouble pas à l'ébullition l'eau de chaux en excès ; son sel de baryte se distingue nettement au microscope du citrate de chaux dont la forme est caractéristique ; il n'empêche pas, comme l'acide citrique, la précipitation des persels de fer par l'ammoniaque.

Si à une solution contenant 10 grammes d'acide aconitique à l'état d'aconitate de soude dans 60 grammes d'eau on ajoute 200 grammes d'eau glacée contenant 3 grammes d'acide hypochloreux et si l'on abandonne le mélange, après quelques heures l'odeur de l'acide hypochloreux a disparu. Ajoutant de l'acide chlorhydrique et agitant avec de l'éther, celui-ci enlève, en même temps que de l'acide aconitique inaltéré, un produit chloré incristallisable, facilement décomposable, perdant de l'acide chlorhydrique dès qu'on le chauffe, décomposable par les alcalis en donnant un acide oxycitrique. L'auteur le considère comme étant de l'acide citrique chloré

$$\underset{\text{Acide citrique chloré.}}{C^{12}H^{7}ClO^{14}} + KHO^{2} = \underset{\text{Acide oxycitrique.}}{C^{12}H^{8}O^{16}} + KCl$$

L'acide oxycitrique ainsi produit peut être isolé de l'acide aconitique existant dans la liqueur en faisant bouillir celle-ci avec un excès de lait de chaux ; il se dépose un oxycitrate de chaux cristallin qui, lavé et traité par l'acide sulfurique, donne l'acide isolé. On le purifie en le transformant en sel de plomb qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. L'acide oxycitrique est, comme il a été dit plus haut, incristallisable ; l'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion. Les sels sont pour la plupart peu nettement cristallisés. L'éther éthylique constitue

un liquide oléagineux qui s'obtient comme l'éther citrique et que la chaleur détruit facilement.

L'acide considéré comme étant de l'acide citrique chloré, c'est-à-dire le produit de la combinaison de l'acide aconitique avec l'acide hypochloreux, soumis à l'action hydrogénante d'un mélange de zinc et d'acide sulfurique ou chlorhydrique, a donné un mélange d'acide tricarballylique avec un corps dont la composition se rapproche de celle de l'acide citrique. L'acide tricarballylique provient de l'hydrogénation de l'acide aconitique renfermé en grande quantité dans le produit brut.

$$\underset{\text{Acide aconitique.}}{C^{12}H^{6}O^{12}} + H^{2} = \underset{\text{Acide tricarballylique.}}{C^{12}H^{8}O^{12}}.$$

Sur la préparation du stilbène et les produits secondaires qu'elle fournit; par M. C. Forst (1). — Le stilbène $C^{28}H^{12}$ a été l'objet dans ces dernières années d'un certain nombre de travaux. M. Forst a passé en revue les diverses méthodes au moyen desquelles on l'obtient.

M. Maerker prépare le stilbène en décomposant par la chaleur le sulfure de benzyle. D'après l'auteur ce procédé est le meilleur. On prépare le sulfure de benzyle en faisant réagir le sulfure de potassium en solution alcoolique sur le chlorure de benzyle. Le sulfure de benzyle est décrit dans les traités comme cristallisé en aiguilles; d'après M. Forst, il constitue des tables volumineuses, orthorhombiques, fusibles entre 49° et 50°. Distillé, le sulfure de benzyle donne pour 1,500 grammes de produit mis en expérience 450 grammes de liquide et 750 grammes de solide. Le liquide renferme plus d'un tiers de toluène, 100 gaammes de stilbène et une quantité à peu près égale de chlorure de benzyle (le sulfure de benzyle employé était brut). Les produits solides distillés donnent 280 grammes de stilbène passant entre 260° et 330°, du sulfure de tolallyle, du thionessal et des substances résineuses. Dans la distillation du sulfure de benzyle il se forme aussi un beau composé cristallisé, $C^{28}H^{12}S^{2}$, qui a été observé et décrit par M. Barbier (2). Le procédé de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 370.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1769.

M. Maerker donne en stilbène 10 p. 100 du chlorure de benzyle employé.

M. Radziszewski prépare le stilbène en chauffant du phénylacétate de baryte mélangé de soufre. On obtient ainsi du stilbène assez pur, mais en moindre quantité que par le procédé précédent. Les produits secondaires formés sont d'ailleurs les mêmes.

M. Lorenz a obtenu le stilbène en faisant passer des vapeurs de toluène sur de l'oxyde de plomb porté à la température du rouge sombre; il a recueilli ainsi 16 grammes de stilbène pour 100 grammes de toluène. M. Forst a varié de diverses manières les conditions de l'expérience sans arriver jamais à recueillir une quantité notable de produit.

Sur quelques sels métalliques amidés; par M. V. Schwarzenbach (1). — Le chloramidure de mercure $AzH^2, HgCl$ chauffé avec de l'iode se détruit en donnant de l'iodure et du chlorure mercuriques. Il n'en est plus de même lorsqu'on arrose d'alcool le mélange d'iode et de chloramidure précipité; dans ces conditions, même en vase ouvert, il se produit bientôt une explosion énergique. Un mélange grossier de 2 grammes de chloramidure avec $5^{gr},04$ d'iode en paillettes, mélangé dans la proportion de 5 équivalents d'iode pour 2 équivalents de précipité, étant placé dans un ballon et arrosé de 60 grammes d'alcool à 80°, dégagea lentement des bulles gazeuses, puis après trente-cinq minutes l'explosion se produisit. L'influence de la lumière accélère la production du phénomène. Le gaz dégagé est de l'azote. L'explosion n'est précédée d'aucune élévation sensible de la température; elle projette des parcelles d'iodure d'azote.

En remplaçant l'alcool éthylique par d'autres alcools, propylique, amylique, glycérine, par du sulfure de carbone ou du chloroforme, l'explosion ne se produit pas après vingt-quatre heures, ou si parfois elle se produit, elle est sans énergie.

Le chlore et le brome donnent naissance à des phénomènes analogues.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1231.

Du chloramidure de mercure projeté à l'état pulvérulent dans un flacon plein de chlore, s'échauffe promptement, donne lieu à une effervescence due à la production de l'azote, et suivie immédiatement d'une détonation ou d'une combustion vive avec flamme verte. Il en est à peu près de même avec le brome.

Les composés amidés formés par d'autres métaux que le mercure ont été examinés à ce point de vue. L'azotate de cuprammonium étant mélangé d'iode dans la proportion d'une molécule pour sept molécules et arrosé d'alcool, une réaction vive se déclare, réaction suivie d'explosions plus ou moins fortes, mais ne brisant jamais les vases, comme c'est le cas pour le chloramidure de mercure.

Les éthers à hydracide n'agissent pas sur les sels métalliques amidés, les chlorures et bromures d'acides réagissent au contraire énergiquement et forment des amides correspondant à l'acide organique considéré.

Sur la phloréine. l'hématéine et la brésiline; par M. R. Benedickt (1). — La phloroglucine traitée par l'acide azoteux donne une matière colorante azotée que l'auteur désigne sous le nom de phloréine.

L'acide azoteux est employé à l'état de solution saturée dans l'acide azotique de densité 1,25. On opère dans un même vase sur une faible proportion de matière. On introduit dans un flacon une solution de 4 grammes de phloroglucine sèche dans 300 centimètres cubes d'éther, on ajoute 4 centimètres cubes d'acide nitrique nitreux et l'on abandonne le mélange dans un local frais en l'agitant de temps en temps. Le liquide reste limpide, mais se colore. Quelques gouttes évaporées dans un verre de montre laissent comme résidu de la phloroglucine non altérée; il n'y a donc pas d'action à froid. Il n'en est plus de même si l'on chauffe et si l'on concentre la liqueur au bain-marie : le résidu obtenu est presque fluide, violet et précipitable par l'eau en flocons bruns. On lave le précipité, on le recueille sur un filtre et on le dessèche dans le vide. On le purifie en le mettant en suspension dans l'eau, ajoutant de l'acide sulfurique

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 92.

et du zinc et recouvrant par une couche d'éther. Sous l'influence de l'hydrogène la masse se décolore, la phloréine se transformant en un composé incolore que l'éther dissout, mais qui au contact de l'oxygène de l'air subit la transformation inverse avec une facilité extrême et se colore de nouveau. Le produit d'hydrogénation n'a pu être isolé, il s'altère pendant la distillation de l'éther qui le dissout. Cette réaction peut cependant être utilisée pour purifier la phloréine : on obtient celle-ci pure en redissolvant dans l'ammoniaque le résidu de la distillation de la liqueur éthérée, précipitant par l'acide chlorhydrique, lavant et séchant à l'abri de l'air.

La matière ainsi obtenue constitue une poudre verte, mordorée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique avec lesquels elle donne une liqueur brune, soluble dans les alcalis en produisant un liquide pourpre. Sa composition correspond à la formule $C^{36}H^{11}AzO^{14}$. Traitée par trois fois son poids de potasse en fusion, de l'ammoniaque se dégage et il se fait de la phloroglucine.

La phloréine teint la laine, la soie et le coton mordancés des mêmes teintes que le bois rouge et rappelle ainsi par ses propriétés l'hématéine et la brésiléine.

Ces analogies ont porté l'auteur à s'occuper de ces deux dernières substances qui, considérées jusqu'ici comme dépourvues d'azote, sont au contraire azotées dans une assez forte proportion.

L'hématéine est représentée dans les ouvrages par la formule $C^{32}H^{12}O^{12}$, or elle contient 1,5 p. 100 d'azote et a pour composition $(C^{32}H^{12}O^{12})^{3}Az$. On peut l'obtenir par l'action de l'acide azoteux sur l'hematoxyline du campêche, ou par celle de l'ammoniaque et de l'oxygène agissant simultanément sur la même substance.

La brésiléine est également azotée; elle a pour formule $(C^{44}H^{17}O^{14})^{3}Az$. Elle peut être obtenue dans les mêmes circonstances que l'hématéine en partant de la brésiline.

L'analogie entre les trois substances n'est cependant pas complète : tandis que l'hydrogène naissant transforme l'hématéine et la brésiléine en hematoxyline et en brésiline, il fixe simplement de l'hydrogène sur la phloréine.

Sur les fluorures d'arsenic, de phosphore et d'iode; par M. W. E. Macivor (1). *Même sujet;* par M. Thorpe (2). — En distillant un mélange de chlorure d'arsenic, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique, on obtient aisément le *fluorure d'arsenic* $AzFl^3$. On arrive au même résultat en distillant du chlorure d'arsenic mélangé de fluorhydrate d'ammoniaque. Le fluorure d'arsenic constitue un liquide incolore, fumant abondamment à l'air. Il n'attaque pas le verre quand il n'est pas mélangé d'eau.

Ce corps permet de préparer divers composés du fluor.

Le *trifluorure de phosphore* PFl^3 prend naissance quand on fait réagir a chaud le fluorure d'arsenic $AsFl^3$ sur le trichlorure de phosphore. Les deux réactifs ne se mélangent pas, mais dès que l'on chauffe des vapeurs se dégagent et il reste un résidu de chlorure d'arsenic. Le trifluorure de phosphore ainsi obtenu bout à 60°.

Le *pentafluorure de phosphore* PFl^5 se produit quand on met en contact du trifluorure d'arsenic avec du perchlorure de phosphore. La réaction s'effectue spontanément avec énergie d'après la formule suivante :

$$5AsFl^3 + 3PCl^5 = 3PFl^5 + 5AsCl^3.$$

Le pentafluorure de phosphore est gazeux à la température ordinaire. Mélangé à l'air humide, il produit d'épaisses vapeurs blanches : l'eau le décompose en effet avec énergie, il se produit alors de l'acide fluorhydrique et de l'acide phosphorique

$$PFl^5 + 3HO = PO^5 + 5HFl.$$

Sa densité de vapeur a été trouvée conforme à la formule indiquée.

Le *pentofluorure d'iode* se forme quand on fait réagir l'iode sur le fluorure d'argent. Il constitue un liquide incolore, volatil, fumant à l'air, restant liquide à — 20°, réagissant violemment sur l'eau.

M. Macivor a constaté que les éthers fluorhydrique éthylique et méthylique sont gazeux à la température ordinaire.

E. Jungfleisch.

(1) *Chemical News*, t. XXXII, p. 232.
(2) *Chemical News*, t. XXXII, p. 232.

Le Gérant : Georges MASSON.

3638. Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière et Ce, rue Racine, 26.

Sur le gaz de l'éclairage et les carbures pyrogénés;
par M. BERTHELOT.

1. J'ai dit comment le gaz de l'éclairage, dirigé à travers une colonne de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, fournit un liquide qui se sépare en deux couches, l'une formée par l'acide sulfurique plus ou moins altéré, l'autre par un mélange d'hydrocarbures. C'est ce mélange dont je vais m'occuper. Il s'élevait à 25 grammes par 100 mètres cubes de gaz. Soumis à trois séries méthodiques de distillations fractionnées, il a été résolu en :

Benzine mêlée avec un peu de toluène.	2	100
Mésitylène (vers 160 à 170°) $C^{18}H^{12}$.	5	
Cymène (vers 180°) $C^{20}H^{14}$.	20	
Tricrotonylène (220-240°) $C^{24}H^{18}$.	30	
Colophène (300-320°) $C^{30}H^{24}$.	32	
Résidu fixe à 320°.	5	
Produits intermédiaires et perte.	6	

2. *Benzine*. — Elle a été reconnue par ses réactions classiques. Elle tire son origine de la vapeur préexistante, dont une faible portion demeure dissoute dans les liquides condensés. La petitesse de cette portion, relativement à la masse totale de la benzine en vapeur, s'explique par ce que le gaz d'éclairage, même après la réaction de l'acide sulfurique, n'est pas saturé de cette vapeur, qui n'y possède guère que les $\frac{2}{3}$ de sa tension maximum. Cette observation, applicable *à fortiori* pour les autres vapeurs de carbures préexistants, dont la quantité relative dans le gaz est bien plus faible que celle de la benzine, montre que leur liquéfaction au contact de l'acide ne saurait donner lieu qu'à des proportions négligeables de matière. Les carbures suivants ne préexistent donc pas dans le gaz, mais ils résultent de carbures plus volatils transformés par l'acide sulfurique.

4. Le *mésitylène*, $C^{18}H^{12}$, a donné à l'analyse :

Trouvé.	C = 89,7	Théorie.	C = 90,0
»	H = 10,3	»	H = 10,0

Il bouillait vers 165°, et offrait les propriétés et réactions connues du mésitylène de l'acétone. J'attribue l'origine de ce carbure à la condensation de l'allylène, $3C^6H^4 = C^{18}H^{12}$, sous l'influence de l'acide sulfurique. 100 mètres cubes de gaz en ont fourni 1gr,25, ce qui, joint à l'allylène changé en acétone, ferait 8 millionièmes en volume d'allylène (au minimum) dans le gaz d'éclairage.

4. Le *cymène*, $C^{20}H^{14}$, a donné à l'analyse :

Trouvé.	C = 89,3	Théorie.	C = 89,5
»	H = 10,7	»	H = 10,5

Il bouillait vers 180°. Les propriétés et réactions générales de ce corps étaient les mêmes que pour le cymène du camphre. Je regarde le cymène précédent comme formé par l'action oxydante de l'acide sulfurique sur un térébène (Riban), $C^{20}H^{16}$, qui, lui-même, dériverait de la condensation d'un carbure $C^{10}H^8$: $2C^{10}H^8 = C^{20}H^{16}$, carbure beaucoup plus volatil, contenu dans le gaz d'éclairage ; c'est le *térène* ou *propylacétylène*, $C^6H^6.C^4H^2$, homologue de l'allylène (méthylacétylène) et du crotonylène (éthylacétylène). J'y reviendrai.

5. Le *tricrotonylène*, $C^{24}H^{18}$, a donné à l'analyse :

Trouvé.	C = 88,8	Théorie.	C = 88,9
»	H = 11,2	»	H = 11,1

Ce carbure bout aux environs de 230°. L'acide nitrique fumant le dissout à la façon des carbures benzéniques, dont il possède les réactions générales. Ce corps est isomère avec la triéthylbenzine, vis-à-vis de laquelle il offre les mêmes relations que le triallylène vis-à-vis de la triméthylbenzine. Le tricrotonylène ne diffère de l'acénaphtène (formé également par l'union successive de six résidus éthyléniques) que par de l'hydrogène, et je pense qu'il se retrouvera dans le goudron de houille. Le tricrotonylène, C^8H^6, contenu dans le gaz et polymérisé par l'acide sulfurique : $3C^8H^6 = C^{24}H^{18}$. 100 mètres cubes de gaz en ont fourni 7gr,5, soit 31 millionèmes en volume de crotonylène gazeux, au minimum.

6. Le *colophène* ou *tritérène*, $C^{30}H^{24}$, a donné à l'analyse :

C = 88,4	Théorie :	C = 88,2
H = 11,3		H = 11,8

Il distillait vers 300°. Ses propriétés physiques et ses réactions étaient celles du colophène ordinaire. De même que pour ce dernier, l'analyse indique des nombres un peu faibles pour l'hydrogène, sans doute à cause du mélange d'un carbure moins hydrogéné, tel qu'un térécymène, $C^{30}H^{22}$ ou $C^{10}H^{8}.C^{20}H^{14}$; mais je n'insiste pas sur ce point.

Le colophène résulte sans doute de la polymérisation par l'acide sulfurique du térène signalé plus haut : $3C^{10}H^{8} = C^{30}H^{24}$. 100 mètres cubes de gaz ont fourni 13 grammes de cymène et de colophène réunis, qui représenteraient un poids à peu près égal du térène primitif, soit 42 millionièmes du térène gazeux en volume (sans préjudice des polymères plus condensés qui n'ont pu être dosés).

7. D'après ces résultats, la portion absorbable par le brome, qui constitue la plus grosse fraction de la portion éclairante du gaz parisien, serait composée à peu près de la manière suivante, pour 1 million de volumes de l'échantillon sur lequel j'ai opéré :

Benzine en vapeur, $C^{12}H^{6}$.	30,000 à 35,000	
Acétylène, $C^{4}H^{2}$	1,000 environ	
Éthylène, $C^{4}H^{4}$.	1,000 à 2,000	
Propylène, $C^{6}H^{6}$.	2,5	
Allylène, $C^{6}H^{4}$.	8	
Butylène, $C^{8}H^{8}$, et analogues.	traces	
Crotonylène, $C^{8}H^{6}$.	31	
Térène, $C^{10}H^{8}$.	42	181
Carbures identiques aux précédents ou dissemblables, mais transformés en polymères presque fixes, estimés (d'après le poids des polymères) à	83	
Diacétylène et carbures analogues, estimés de même à.	15	

8. Ces carbures peuvent être regardés comme produits en partie par la distillation sèche et en partie comme dérivant les uns des autres et du formène, suivant les réactions régulières que j'ai observées dans l'étude des carbures pyrogénés. En effet, j'ai signalé les métamorphoses réciproques et directes des quatre hydrures de carbone fondamentaux : l'acétylène, $C^{2}H$ (2 v.), l'éthylène, $C^{2}H^{2}$ (2 v.), le méthyle, $C^{2}H^{3}$ (2 v.), et le formène, $C^{2}H^{4}$ (4 v.), qui constituent, avec l'hydrogène,

un système en équilibre, système tel, que les quatre carbures fondamentaux se forment à la température rouge aux dépens de l'un quelconque d'entre eux pris comme point de départ : c'est là un fait d'expérience.

J'ai aussi montré, par expérience, comment le formène *libre* engendre directement, non-seulement l'éthylène $(C^2H^2)^2$, mais aussi le propylène $(C^2H^2)^3$, et probablement toute la série des carbures polymères $(C^2H^2)^n$.

L'acétylène libre engendre également, par synthèse directe, la benzine, $C^{12}H^6 = (C^4H^2)^3$, et toute une série de polymères $(C^4H^2)^n$, entre lesquels la benzine prédomine, à cause de sa plus grande stabilité.

Tous ces corps se retrouvent, en effet, dans le gaz d'éclairage et dans le goudron de houille formé simultanément.

Non-seulement les quatre carbures fondamentaux, C^2H, C^2H^2, C^2H^3, C^2H^4, et les polymères des deux premiers $(C^2H)^{2n}$, $(C^2H^2)^n$, prennent ainsi naissance, mais tous ces corps se combinent deux à deux, toujours sous l'influence de la température rouge, pour constituer des carbures plus compliqués, en équilibre avec les carbures plus simples qui les engendrent. C'est ainsi que j'ai réalisé, avec l'acétylène et la benzine, la synthèse immédiate du styrolène, $C^{16}H^8$; avec l'acétylène et le styrolène, la synthèse de la naphtaline, $C^{20}H^8$; avec l'acétylène et la naphtaline, la synthèse de l'acénaphtène, $C^{24}H^{10}$; avec le styrolène et la benzine, la synthèse de l'anthracène, $C^{28}H^{10}$: tous carbures qui se retrouvent dans le goudron de houille. De même j'ai reconnu que l'acétylène et l'éthylène se combinent à volumes égaux, vers le rouge sombre,

$$C^4H^2 + C^4H^4 = C^8H^6,$$

pour constituer l'éthylacétylène, carbure dont M. Prunier a établi l'identité avec le crotonylène et qui se retrouve dans le gaz d'éclairage.

J'ai également reconnu, dans des essais inédits, que l'acétylène et le propylène s'unissent directement et dans les mêmes conditions,

$$C^4H^2 + C^6H^6 = C^{10}H^8,$$

pour constituer le propylacétylène, carbure liquide, extrême-

ment volatil, très-altérable par l'acide sulfurique. L'expérience est aussi facile à réaliser que la synthèse de l'éthylacétylène, quoique un peu moins nette, à cause de la formation simultanée d'un peu de benzine, aux dépens de l'acétylène. Cependant, en opérant dans une cloche courbe, une demi-heure de chauffe suffit pour combiner un tiers du propylène et de l'acétylène. Ce propylacétylène me semble identique avec le térène du gaz d'éclairage et probablement aussi avec le carbure dérivé du caoutchouc, au moyen duquel M. Bouchardat a effectué la synthèse du terpilène et de divers autres carbures térébiques.

Ces observations montrent quelles liaisons existent entre la formation des divers carbures du gaz d'éclairage. Dans toute opération de ce genre, accomplie à la température rouge, une première analyse, presque ultime, tend à ramener les principes originels à l'état des quatre carbures fondamentaux : acétylène, méthyle et formène, lesquels se recombinent aussitôt pour former par synthèse tout le sytème des carbures pyrogénés.

Note sur le paraldol, modification polymérique de l'aldol; par M. AD. WURTZ.

Lorsqu'on abandonne l'aldol pur à lui-même, il laisse déposer, tantôt au bout de quelques jours, tantôt au bout de quelques semaines, des cristaux incolores qui finissent par remplir la masse tout entière. On les sépare de l'aldol demeuré liquide en traitant le tout par l'éther, qui dissout ce dernier avec une grande facilité. Il reste une masse cristalline d'une grande blancheur qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'éther. Ce corps est une modification polymérique de l'aldol, que je propose de nommer *paraldol*, car il est à l'aldol ce que la paraldéhyde est à l'aldéhyde. Il a donné à l'analyse les mêmes nombres que l'aldol (1).

(1) M. Wurtz a donné le nom d'*aldol* à un dérivé de l'aldéhyde, qui joue à la fois le rôle d'aldéhyde et le rôle d'alcool. Ce corps est un polymère de l'aldéhyde ordinaire C^2H^4O et sa composition est représentée par la formule $C^4H^8O^2$. Voir pour la préparation et les propriétés de l'aldol *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XVI, p. 118, et t. XVIII, p. 104.

Du chloramidure de mercure projeté à l'état pulvérulent dans un flacon plein de chlore, s'échauffe promptement, donne lieu à une effervescence due à la production de l'azote, et suivie immédiatement d'une détonation ou d'une combustion vive avec flamme verte. Il en est à peu près de même avec le brome.

Les composés amidés formés par d'autres métaux que le mercure ont été examinés à ce point de vue. L'azotate de cuprammonium étant mélangé d'iode dans la proportion d'une molécule pour sept molécules et arrosé d'alcool, une réaction vive se déclare, réaction suivie d'explosions plus ou moins fortes, mais ne brisant jamais les vases, comme c'est le cas pour le chloramidure de mercure.

Les éthers à hydracide n'agissent pas sur les sels métalliques amidés, les chlorures et bromures d'acides réagissent au contraire énergiquement et forment des amides correspondant à l'acide organique considéré.

Sur la phloréine, l'hématéine et la brésiline; par M. R. Benedickt (1). — La phloroglucine traitée par l'acide azoteux donne une matière colorante azotée que l'auteur désigne sous le nom de phloréine.

L'acide azoteux est employé à l'état de solution saturée dans l'acide azotique de densité 1,25. On opère dans un même vase sur une faible proportion de matière. On introduit dans un flacon une solution de 4 grammes de phloroglucine sèche dans 300 centimètres cubes d'éther, on ajoute 4 centimètres cubes d'acide nitrique nitreux et l'on abandonne le mélange dans un local frais en l'agitant de temps en temps. Le liquide reste limpide, mais se colore. Quelques gouttes évaporées dans un verre de montre laissent comme résidu de la phloroglucine non altérée; il n'y a donc pas d'action à froid. Il n'en est plus de même si l'on chauffe et si l'on concentre la liqueur au bain-marie : le résidu obtenu est presque fluide, violet et précipitable par l'eau en flocons bruns. On lave le précipité, on le recueille sur un filtre et on le dessèche dans le vide. On le purifie en le mettant en suspension dans l'eau, ajoutant de l'acide sulfurique

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 92.

et du zinc et recouvrant par une couche d'éther. Sous l'influence de l'hydrogène la masse se décolore, la phloréine se transformant en un composé incolore que l'éther dissout, mais qui au contact de l'oxygène de l'air subit la transformation inverse avec une facilité extrême et se colore de nouveau. Le produit d'hydrogénation n'a pu être isolé, il s'altère pendant la distillation de l'éther qui le dissout. Cette réaction peut cependant être utilisée pour purifier la phloréine : on obtient celle-ci pure en redissolvant dans l'ammoniaque le résidu de la distillation de la liqueur éthérée, précipitant par l'acide chlorhydrique, lavant et séchant à l'abri de l'air.

La matière ainsi obtenue constitue une poudre verte, mordorée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique avec lesquels elle donne une liqueur brune, soluble dans les alcalis en produisant un liquide pourpre. Sa composition correspond à la formule $C^{36}H^{11}AzO^{14}$. Traitée par trois fois son poids de potasse en fusion, de l'ammoniaque se dégage et il se fait de la phloroglucine.

La phloréine teint la laine, la soie et le coton mordancés des mêmes teintes que le bois rouge et rappelle ainsi par ses propriétés l'hématéine et la brésiléine.

Ces analogies ont porté l'auteur à s'occuper de ces deux dernières substances qui, considérées jusqu'ici comme dépourvues d'azote, sont au contraire azotées dans une assez forte proportion.

L'hématéine est représentée dans les ouvrages par la formule $C^{32}H^{12}O^{12}$, or elle contient 1,5 p. 100 d'azote et a pour composition $(C^{32}H^{13}O^{12})^3Az$. On peut l'obtenir par l'action de l'acide azoteux sur l'hematoxyline du campêche, ou par celle de l'ammoniaque et de l'oxygène agissant simultanément sur la même substance.

La brésiléine est également azotée; elle a pour formule $(C^{44}H^{17}O^{14})^3Az$. Elle peut être obtenue dans les mêmes circonstances que l'hématéine en partant de la brésiline.

L'analogie entre les trois substances n'est cependant pas complète : tandis que l'hydrogène naissant transforme l'hématéine et la brésiléine en hematoxyline et en brésiline, il fixe simplement de l'hydrogène sur la phloréine.

le sang. Ce savant chirurgien eut la pénétration d'attribuer l'immunité du danger à la filtration de l'air par les poumons.

Avant de connaître cette hypothèse, en 1869, j'en avais virtuellement démontré la justesse de la manière suivante : si, dans une chambre noire contenant de l'air ordinaire, on souffle à travers un tube (*fig.* 1) terminé par un verre de lampe *b* (chauffé afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau), l'air échappé des poumons diminue d'abord sensiblement l'intensité du rayon lumineux qu'il traverse à la sortie du verre. Vers la fin de l'expiration, la trace blanche du rayon se trouve brisée par une brèche ou un trou parfaitement noir *a*, dû à l'absence totale dans l'air expiré de toute matière capable de projeter de la lumière (*fig.* 1). On prouve ainsi que les parties intérieures des poumons sont remplies d'air optiquement pur, qui, comme tel, empêche les organes essentiels d'être atteints par la putréfaction.

J'ai pensé que ce procédé si simple de faire l'investigation du milieu dans lequel on expérimente, au moyen d'un rayon lumineux, et alors que la sensibilité de l'œil a été augmentée par l'obscurité, ne manquerait pas de porter ses fruits.

Dans le but de faire disparaître les incertitudes qui existent encore, j'ai communiqué récemment aux membres de la Société royale, et surtout à ceux qui étudient l'étiologie des maladies, une description de la méthode que j'ai employée dans mes recherches et des résultats qui en sont la conséquence.

On a construit un certain nombre de boîtes, ou chambres, ayant une devanture en verre et les autres parties en bois (*fig.* 2). Au fond est pratiquée une petite porte s'ouvrant et se fermant à l'aide de charnières. Dans les parois latérales se trouvent enchâssés deux carreaux de vitre se faisant face l'un à l'autre. Le haut est perforé au milieu d'un trou de 0m,05 de diamètre, avec fermeture étanche au moyen d'un diaphragme de caoutchouc, percé en son milieu d'une petite ouverture où l'on peut faire passer la tige d'une longue pipette *p* dont la partie supérieure se termine par un tout petit entonnoir. Un tube circulaire de 0m,05 de diamètre et de 0m,04 pouces de hauteur entoure la pipette, et l'espace entre les deux objets est rempli de coton tassé, et imbibé de glycérine. Ainsi la pipette, élevée ou abais-

sée, non-seulement est serrée par le caoutchouc, mais traverse encore un cylindre rembourré de coton poisseux. La largeur

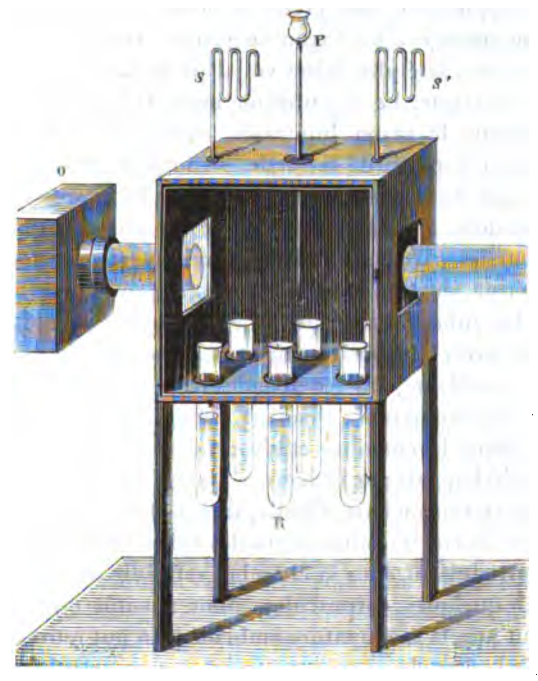


Fig. 2. — Appareil de M. Tyndall pour l'étude des germes de l'air.

de l'ouverture fermée par le caoutchouc permet de donner librement des mouvements latéraux à la partie inférieure de la pipette. Dans deux autres petites ouvertures pratiquées à la partie supérieure de la boîte, on a fixé, d'une façon étanche, les extrémités ouvertes de deux petits tubes, dans le but de mettre en communication l'espace intérieur avec l'atmosphère. Ces tubes *s*, *s'* sont recourbés plusieurs fois sur eux-mêmes, de façon à intercepter et à retenir les particules que des courants d'air faibles causés par des changements de température pourraient entraîner en s'établissant entre le dehors et le dedans.

Le bas de la boîte est percé de deux rangées, et quelquefois d'une seule rangée d'ouvertures, dans lesquelles on a fixé, avec joints bien étanches, de grandes éprouvettes R qui doivent

contenir le liquide à exposer à l'action de l'air dépouillé de corpuscules.

Le 10 septembre, une première boîte de ce genre a été fermée. Le passage d'un rayon concentré, la traversant par ses deux fenêtres latérales, laissa voir l'air de l'intérieur chargé de matière flottante. Le 13 du même mois, la boîte fut examinée de nouveau; le rayon lumineux, avant son entrée dans la chambre et à partir de sa sortie, se manifestait par une vive traînée qui disparaissait dans la boîte. Trois jours de repos suffirent donc à faire déposer toute la matière flottante intérieure sur les parois de la chambre où les retenait une couche de glycérine, dont on les avait à dessein préalablement recouvertes. Les tubes d'essai furent alors remplis par la pipette, et, après les avoir chauffés pendant cinq minutes dans un bain d'huile bouillante, on les abandonna à l'action de l'air dépouillé de corpuscules. Pendant l'ébullition, la vapeur d'eau s'élevait dans la chambre et s'y condensait en grande partie, le reste s'échappait par le haut, à travers les tubes recourbés. Avant le retrait du bain d'huile, de petits bouchons de bourre de coton étaient introduits dans des tubes recourbés, afin que l'air s'introduisant dans la chambre refroidie ne pût entraîner avec lui quelques corpuscules. Mais aussitôt que l'air de la boîte eut pris la température ambiante, on put retirer les bouchons de bourre de coton.

Dans de telles circonstances, nous avons donc dans notre chambre de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de la vapeur d'eau, et toutes les autres matières gazeuses qui constituent l'atmosphère des grandes cités. Nous les avons de plus, non dénaturées par la calcination, non modifiées même par la filtration ou une manipulation quelconque. La question qui se pose devant nous maintenant est celle-ci : l'air avec tous ses éléments constitutifs, mais lorsqu'il s'est dépouillé lui-même de toute matière se trouvant mécaniquement suspendue dans son sein, peut-il produire la putréfaction ? A cette question le règne animal, comme le règne végétal, donne une réponse négative.

On a fait des expériences sur les végétaux : on s'est servi de foin, de turneps, de thé, de café, de houblon; les expériences

furent répétées de différentes manières, avec des infusions acides et des infusions alcalines. Parmi les substances animales employées, nous mentionnerons un grand nombre d'expériences faites avec l'urine; en même temps bœuf, mouton, lièvre, lapin, rognons, volaille, faisan, sole, saumon, morue, turbot, mulet, hareng, merlan, anguille, huître, étaient tous soumis aux mêmes épreuves.

Le résultat a été que les infusions de ces substances, exposées à l'air ordinaire du laboratoire de l'Institut royal, et maintenues à la température de 15° à 22° centigrades, sont toutes entrées en putréfaction dans l'espace de deux à quatre jours. Dans quelque lieu qu'on les plaçât, elles étaient infailliblement attaquées. Le nombre des tubes contenant les infusions fut multiplié jusqu'à six cents; aucun n'échappa à l'infection.

D'autre part, on ne rencontra pas un seul cas de production de vie bactérienne ou de phénomènes se rattachant à la putréfaction dans l'air, où le rayon lumineux n'avait dévoilé la présence d'aucun corpuscule. La propriété de développer cette vie dans l'atmosphère est donc indissolublement liée à celle de disperser la lumière.

La seule condition nécessaire pour que ces infusions, longtemps inertes, s'animent en quelque sorte et fourmillent d'organismes, c'est d'y ouvrir l'accès de la matière flottante de l'air. Ces infusions, après être restées pendant quatre mois aussi limpides et claires que de l'eau distillée, devenaient putrides et se remplissaient d'organismes vivants trois jours après l'ouverture de l'arrière-porte laissant pénétrer l'air ordinaire chargé de poussières.

La preuve qu'une telle vie provient des parcelles en suspension dans l'air se réduit donc à une démonstration oculaire.

Dans une autre disposition de l'appareil (*fig.* 3), douze gros tubes passent à travers un support de bois et sont recouverts d'une grande cloche chauffée et scellée dans du ciment. On pompe à plusieurs reprises l'air contenu sous la cloche, en y laissant rentrer de l'air filtré sur une bourre de coton. Les tubes d'essai contenaient des infusions de foin, de betterave, de bœuf, de mouton, trois tubes pour chaque espèce. Ces infusions, après plusieurs mois écoulés, sont actuellement aussi

claires, aussi transparentes qu'au premier jour de leur introduction. Au contraire, les douze tubes semblables, préparés dans le même temps, de la même manière, mais exposés à l'air ordinaire, sont chargés de mycelium, de moisissure et de bactéries.

Quant à l'air calciné, une semblable cloche couvre douze autres tubes pleins des mêmes infusions. La cloche est vidée d'air, puis remplie avec soin d'un air ayant traversé un tuyau en platine chauffé au rouge et contenant un rouleau de fils de platine à la même température : essayé par le passage du rayon lumineux, l'air calciné se trouva dépourvu absolument de matière flottante. Pas la moindre tache ne troubla la limpidité des infusions ainsi exposées, tandis que douze tubes similaires, placés en dehors du matras, se trouvèrent en pleine putréfaction.

Les expériences sur l'air calciné affectent encore une autre forme. J'ai trouvé, il y a six ans, que pour purifier l'air de toute matière flottante, il suffisait d'y faire agir, pendant un temps suffisant, un fil de platine chauffé à blanc. Des jus de poire, de prune, des infusions de foin et de betterave, de l'eau de levûre, soumis à l'ébullition, ont été placés au contact de l'air calciné. Ces liquides sont encore aujourd'hui intacts, tandis que les mêmes infusions exposées à l'air ordinaire sont remplies, depuis longtemps, de moisissure et complétement putréfiées.

On a affirmé que des infusions de betterave et de foin rendues légèrement alcalines étaient particulièrement propres à produire les phénomènes de la génération spontanée. Dans la recherche actuelle, il ne s'est point trouvé que tel fût le cas. Un grand nombre d'infusions semblables ont été préparées, et elles sont demeurées sans altération sensible durant des mois entiers.

Enfin, en ce qui concerne les infusions complétement soustraites à l'air, une série de tubes contenant différentes infusions fut soumise à l'ébullition sous une cloche pleine d'air filtré, que l'on put enlever aussi complétement que possible, à l'aide d'une bonne pompe à air. Ces éprouvettes sont aujourd'hui aussi transparentes qu'à l'époque de leur préparation, il y a trois

mois, tandis qu'une série correspondante de tubes exposés à l'air du laboratoire sont tous en putréfaction.

Il est encore une autre forme d'expérience à laquelle on a

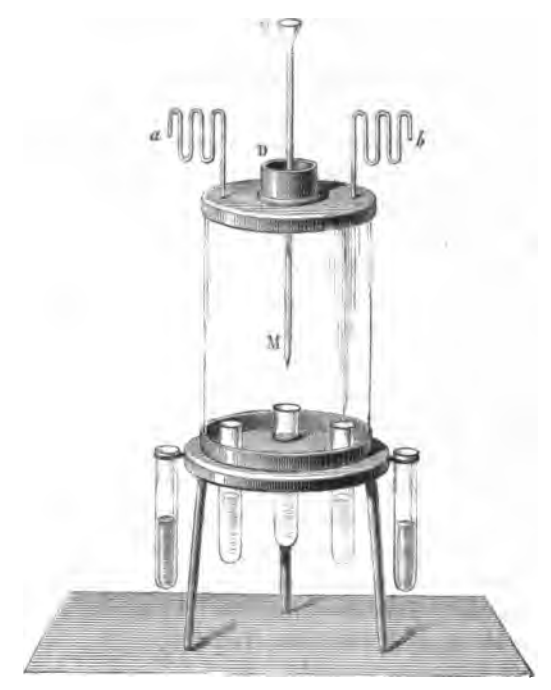


Fig. 3. — Autre disposition de l'appareil pour l'étude des germes de l'air. — MN, pipette; *ab*, tubes courbes. — Les infusions dans la cloche dépourvue de corpuscules restent limpides. Les mêmes infusions placées extérieurement entrent en putréfaction.

attaché une grande importance; elle consiste dans l'emploi de tubes hermétiquement scellés. Le 6 avril dernier, une discussion sur la *Théorie des germes de maladies* fut entamée devant la Société pathologique de Londres. La réunion se composait d'un grand nombre de médecins distingués, dont quelques-uns furent profondément influencés par les arguments, et aucun d'eux ne discuta les faits produits à cette occasion contre la théorie. Le résumé des faits fut présenté de la façon suivante par le docteur Bastian : « Dans le but de résoudre ces questions, on peut préparer avec soin une infusion de quelque tissu

animal, muscle, rognon ou foie; on la place dans un flacon dont le col est étiré et rétréci au chalumeau; on soumet le liquide à l'ébullition; on scelle le vase pendant cette ébullition, et on le conserve dans un endroit chaud en attendant le résultat. Au bout d'un temps variable, ce liquide, préalablement chauffé dans le flacon scellé hermétiquement, fourmille de plus ou moins de bactéries et organismes du même genre. »

Avant de lire ce compte rendu, j'avais expérimenté sur des tubes contenant des infusions de foin et de betterave, et sur 21 tubes renfermant des infusions de bœuf, de maquereau, d'anguille, d'huître, de gruau d'avoine, de malt et de pommes de terre. Les tubes avaient été scellés hermétiquement pendant l'ébullition, non pas au chalumeau, mais à la lampe à esprit-de-vin, bien plus maniable (*fig.* 4). Dans aucun cas il n'y eut la moindre apparence de bactéries ni d'organismes congénères. La lecture attentive de la discussion précédente me décida à en revenir au muscle, au foie et aux rognons, afin de varier et multiplier les preuves. Volaille, faisan, bécasse, perdrix, pluvier, canard sauvage, bœuf, mouton, cœur, langue, poumon, cervelle, riz de veau, tripe, cristallin, bœuf, hareng, mulet, morue, sole, tout cela fut compris dans ces expériences. Il n'y eut ni erreur ni obscurité dans les résultats. Le 13 janvier, cent trente-neuf flacons furent placés sous les yeux des membres de la Société royale, et, dans ce nombre d'essais, on ne trouva pas un indice pour faire présumer que les liquides contenus dans les tubes soumis à l'ébullition et scellés contiendraient par la suite des bactéries ou des organismes semblables.

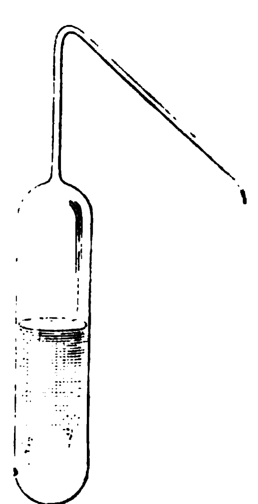


Fig. 4. — Tube scellé contenant une infusion.

Cette masse d'expériences démontre évidemment, ajoute M. Tyndall, qu'il y a eu erreur, vice de préparation ou d'observation dans les expériences citées par le docteur Bastian.

De la rodéine au point de vue analytique;
par M. E. Jacquemin.

La réaction dont j'ai donné connaissance le mois dernier, qui transforme des traces d'aniline, sous l'influence successive d'un hypochlorite et d'un sulfure, en une magnifique couleur rose, par la naissance d'un corps nouveau, que j'ai proposé d'appeler *rodéine*, me paraît appelée à rendre quelques services en chimie analytique. Voici une observation nouvelle qui me semble digne d'attirer l'attention des toxicologistes.

De ma note sur l'acide érythrophénique (1) et de mon mémoire sur le phénol au point de vue analytique et toxicologique(2), il résultait que, si, par addition de traces d'aniline à un liquide, on obtenait au moyen de l'hypochlorite de soude une coloration bleue, il devait s'ensuivre la présence de phénol dans le liquide soumis à l'examen.

Cette conclusion était trop absolue, comme le démontrent mes dernières recherches; mais la production de la rodéine ne laissera pas le chimiste dans le doute.

J'ai trouvé en effet que, lorsqu'on ajoute à un certain volume d'alcool étendu d'eau (à 40° par exemple) une goutte d'aniline pure, puis de l'hypochorite de soude, au lieu d'obtenir le violet fugace habituel des solutions aqueuses, on remarque une coloration jaunâtre passant ensuite tantôt au vert, tantôt au bleu vert persistant. Or il est évident que, si cette réaction, dont je poursuis l'étude, se manifestait dans une recherche analytique sur un liquide résultant de la distillation d'alcool aqueux en présence de matières soupçonnées de contenir du phénol, on serait tenté de conclure à la présence de ce corps. Pour lever toute incertitude, il suffira, suivant mes constatations, d'étendre au bout de quelque temps le liquide bleu vert d'un égal volume d'eau, et d'y ajouter quelque peu

(1) *Académie des sciences*, 30 juin 1873 et *Journal de pharmarie et de chimie.*

(2) *Congrès scientifique de Lyon*, 1873, et *Journal de pharmacie et de chimie.*

d'une solution très-diluée de sulfure d'ammonium; on obtient, si l'aniline seule a produit la nuance, une coloration rose pourpre de rodéine, qui se dégrade et laisse un liquide jaune; tandis que, si la réaction avait été produite par la rencontre de l'aniline et du phénol, s'il s'était bien développé de l'érythrophénate de soude, l'addition du sulfure rétablirait le bleu dans toute sa pureté, mais pour le transformer aussi en un liquide jaune comme le précédent. Pour distinguer d'ailleurs ces deux liquides jaunes, il suffit d'y verser de l'hypochlorite de soude, qui dans un cas amène la nuance violet d'aniline fugace devenant brunâtre d'un jour à l'autre, et dans l'autre rétablit le bleu érythrophénate, qui le lendemain n'a rien perdu de sa teinte.

Sur un cas remarquable de réduction de l'acide nitrique et d'oxydation de l'acide acétique, avec production d'alcool, sous l'influence de certains microzymas; par M. J. Béchamp.

Il y a quelques années, M. A. Béchamp a fait voir que l'acétate de soude, l'oxalate d'ammoniaque étaient brûlés sous l'influence des ferments qui se développent dans leur solution, tandis que l'acétate de soude et l'oxalate d'ammoniaque sont transformés en carbonates; il se forme une quantité très-appréciable d'alcool. Pendant cette action, l'oxygène de l'air contenu dans les appareils est absorbé, mais la quantité de ce gaz dans le carbonate produit est plus considérable que celle-là. On a conclu de ce fait à la décomposition nécessaire de l'eau.

M. Méhay, dans une note récemment publiée sous ce titre : « Sur un cas d'oxydation à froid de l'acide acétique dans les liquides neutres ou faiblement alcalins, en présence des azotates et des phosphates alcalins », fait voir qu'un mélange d'acétate, de nitrate et de phosphate de soude peut fermenter : l'acétate de soude disparaît sous forme de carbonate, de l'azote se dégage. Il se forme en même temps une matière glaireuse, substance azotée, combustible, soluble dans l'acide sulfurique concentré et l'acide sulfurique monohydraté. M. Méhay admet que c'est au phosphate de soude qu'appartient la pro-

priété de déterminer l'action. Il arrive enfin à conclure que « cette décomposition de l'acétate de potasse ou de soude rappelle tout à fait les fermentations, mais que c'est une fermentation provoquée uniquement par des réactions chimiques ».

Nous venons de voir que les fermentations de cet ordre étaient déjà connues. M. A. Béchamp avait de plus constaté que des mélanges d'acétate de soude, de phosphate et de carbonate de chaux, d'alun ammoniacal, subissent la même transformation avec production d'alcool; mais il avait noté que ces fermentations sont corrélatives au développement d'êtres microscopiques (bactéries, bactéridies, mycéliums grêles, microzymas), causes des transformations observées. En effet, si dans un milieu semblable on empêche le développement des microzymas atmosphériques, les ferments ne se développent pas et le mélange reste inaltéré.

La conclusion à laquelle arrive M. Méhay est exactement l'opposé de celle-là. D'après l'auteur, la présence d'un être vivant n'est pas indispensable; une matière chimique comme le phosphate de soude suffit pour provoquer ces transformations. C'est pour vérifier l'opinion de M. Méhay que j'ai répété ses expériences.

Le travail que je publie aujourd'hui démontre que la matière glaireuse observée par M. Méhay est constituée par un amas de microzymas, de bactéries, et, à un certain moment, de vibrions; le phosphate de soude, par lui-même, n'est doué d'aucune activité comme ferment; car, si l'on empêche l'évolution des microzymas par une addition de créosote, à dose non coagulante, la fermentation ne s'opère pas.

Les ferments que le microscope avait définis sont capables. non-seulement d'opérer la fermentation signalée par M. Méhay, mais encore de faire fermenter la fécule et le sucre de canne. La trame de leurs tissus contient une matière saccharifiable par l'acide sulfurique : ils sont donc, dans toute la force du terme, des ferments organisés.

Mais la réduction du nitrate et l'oxydation de l'acide acétique sont accompagnées de la formation d'une quantité notable d'alcool, dont la présence est corrélative à la nutrition de ces ferments.

Enfin, dans ces expériences, nous assistons à un mode de synthèse de la matière organique, dans lequel l'appareil est l'organisme le plus simple que l'on connaisse : le microzyma, et les matériaux, le carbone et l'hydrogène de l'acétate de soude, l'azote de l'acide nitrique. Le phosphate de soude et les matières minérales ambiantes fournissent les autres éléments dont un organisme a besoin pour se constituer.

De la fermentation cellulosique du sucre de canne; par M. E. Durin.

Dès 1868, nous avions remarqué dans le jus de betteraves des grumeaux blancs assez durs, dont l'origine ne nous était guère expliquée. Notre première pensée était de considérer ces grumeaux, non comme une formation spéciale due au sucre, mais plutôt comme une concrétion de protoplasma de la betterave, et une étude plus approfondie ne paraissait pas intéressante; mais la même année une autre circonstance s'est présentée.

50 hectolitres environ d'une dissolution neutre de mélasse, d'origine allemande, étaient préparés dans une cuve en bois ayant servi de réservoir à du jus de betteraves, et dont les parois étaient recouvertes d'une faible couche de dépôts organiques. Douze heures après la préparation, tout le contenu de la cuve se trouva transformé en une masse gélatineuse compacte, composée de grumeaux insolubles entourés d'une liqueur visqueuse. Les grumeaux furent séparés par un lavage à grande eau, et restèrent complétement isolés. Il ne pouvait être ici question de concrétions du protoplasma, et nous nous trouvions en face d'une transformation particulière. La question fut du reste jugée immédiatement en principe : une certaine quantité de ces grumeaux fut ajoutée à une solution neutre de mélasse, et, douze heures plus tard, cette solution était transformée en un produit semblable. Dans la betterave et dans cette mélasse, se trouvait donc un ferment spécial qui opérait la transformation du sucre en une matière solide et insoluble.

Nature des produits formés. — 1° L'aspect des grumeaux

pouvait faire croire à des composés pectiques; mais leur insolubilité à l'ébullition dans l'eau fortement alcalinisée par la soude caustique a démontré le contraire. Ils ont toutes les propriétés de la cellulose; une longue ébullition dans l'eau acidifiée par l'acide sulfurique les dissout et les convertit en dextrine, puis en glucose; ils produisent de l'acide oxalique par l'acide azotique, sont insolubles dans l'acide azotique monohydraté, peuvent se convertir en pyroxyle et enfin sont désagrégés et dissous par la liqueur de Sweitzer.

2° Le liquide visqueux qui entourait les grumeaux, additionné d'alcool à 96°, laisse précipiter une masse amorphe, blanche et élastique comme du gluten ou du caoutchouc. Ce produit, desséché par des lavages successifs à l'alcool, présente absolument les mêmes caractères chimiques que les grumeaux; son état physique seul est différent.

3° Le liquide mère, qui ne contenait initialement que du sucre de canne, renfermait des proportions considérables de lévulose.

Les deux produits cellulosiques, différents à première vue, sont donc semblables; l'un est concret, l'autre ne présente pas de traces d'organisation au microscope et ressemble à la cellulose des fucus et des algues. Ce dernier n'est pas soluble, mais il se gonfle indéfiniment et donne à la liqueur une apparence de forte viscosité. Selon la nature du milieu, les proportions de matières cellulosiques visqueuses varient beaucoup. Quelquefois, il n'y en a que des traces, et toute la cellulose est en grumeaux; d'autres fois il n'y a que peu ou point de grumeaux.

Cette fermentation cellulosique n'est pas la fermentation visqueuse. Les travaux des savants éminents qui ont étudié la fermentation visqueuse, MM. Peligot, Berthelot, Pasteur, Frémy, et, avant eux, Braconnot, Tilley-Desfosses, ont démontré que tous les sucres pouvaient l'éprouver; le sucre de canne seul fermente cellulosiquement. De plus, la fermentation visqueuse ne produit pas de grumeaux, tandis que la viscosité dans la fermentation cellulosique n'est qu'une circonstance, et qu'il y a souvent absence complète de viscosité.

Fermentation cellulosique et réaction. — Si l'on sème dans

une solution de sucre pur des grumeaux parfaitement lavés, de nouveaux grumeaux se forment aux dépens du sucre, et il y a production équivalente de lévulose. Cette équivalence n'est appréciable qu'autant qu'il n'y aura pas eu de fermentations secondaires. Dans une fermentation cellulosique simple, il n'y a pas de dégagement de gaz; mais, si la liqueur s'acidifie, l'acide carbonique apparaît, et il se forme de l'acide acétique principalement. Dans ce cas, l'inversion du sucre de canne devient indépendante de la réaction cellulosique.

Liqueur mise en expérience (composition).

Solution de sucre pur contenant sucre de canne. . . .	10 centièmes
Carbonate de chaux précipité.	1gr,50
Grumeaux fraîchement produits et parfaitement lavés.	

Le volume des grumeaux a considérablement augmenté. Après fermentation, le liquide mère contenait :

Sucre cristallisable.	traces
Lévulose.	5,05
Cellulose visqueuse précipitable par l'alcool.	traces

Cette expérience confirme la probabilité du dédoublement du sucre en cellulose et en lévulose, suivant la formule simple

$$2(C^{12}H^{22}O^{11}) = C^{12}H^{20}O^{10} + C^{12}H^{24}O^{12}.$$

Le carbonate de chaux favorise la fermentation cellulosique, non-seulement en maintenant la neutralité, mais encore par une action spéciale. Les carbonates de baryte, de magnésie, le chlorure de calcium l'entravent, les sels ammoniacaux, les azotates la gênent en favorisant la formation de moisissures.

Le développement des grumeaux est plus rapide à la *lumière* qu'à l'*obscurité*.

Le *sucre cristallisable seul* éprouve la fermentation cellulosique; la *glucose* et la *mannite* ne donnent pas lieu à la réaction.

Nature du ferment. — Le ferment a une nature diastasique : une solution, composée de sucre pur dans la proportion de 10 p. 100, dans laquelle de la diastase fraîchement préparée et un peu de carbonate de chaux précipité furent ajoutés, éprouva la fermentation cellulosique visqueuse. La fermentation fut arrêtée avant d'être terminée, pour éviter toute altération, la liqueur contenait :

Sucre cristallisable.	5,100
Lévulose.	2,440
Cellulose précipitée par l'alcool.	2,226

La probabilité du dédoublement du sucre se confirme encore.

Une ébullition de quatre heures n'a pas altéré les propriétés de la diastase; la température la plus favorable à la fermentation paraît être environ 30°.

Les matières albumineuses de l'urine agissent faiblement à la manière de la diastase.

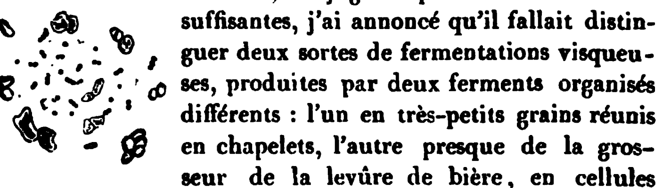
Résumé.— 1° Le sucre de canne se dédouble en poids équivalents de cellulose et de lévulose, sous l'influence d'un ferment spécial.

2° Le ferment qui détermine cette transformation a une nature diastasique.

Note au sujet de la communication faite par M. Durin;
par M. L. Pasteur.

M. E. Durin a communiqué des observations nouvelles et très-intéressantes au sujet de ce qu'il appelle la *fermentation cellulosique* du sucre de canne.

Sans vouloir porter un jugement sur les faits remarquables annoncés par M. Durin, je prends la liberté, afin de faciliter ses propres recherches, de rappeler que, dans une étude déjà ancienne sur la fermentation visqueuse et dont je n'ai publié qu'un court extrait en 1861, ne jugeant pas mes observations



suffisantes, j'ai annoncé qu'il fallait distinguer deux sortes de fermentations visqueuses, produites par deux ferments organisés différents : l'un en très-petits grains réunis en chapelets, l'autre presque de la grosseur de la levûre de bière, en cellules de formes plus ou moins irrégulières. Le premier m'a donné de la matière visqueuse, de la mannite et du gaz carbonique; le second, une matière visqueuse sans mannite. C'est ce second

ferment qui doit provoquer, suivant moi, le dédoublement annoncé par M. Durin.

Recherche et dosage de la fuchsine et de l'arsenic, dans les vins qui ont subi une coloration artificielle par la fuchsine;
par M. C. Husson.

La coloration artificielle des vins par la fuchsine a déjà donné lieu à des travaux remarquables de la part de MM. Ritter et Jacquemin. Je me suis proposé de trouver une méthode simple, permettant à un employé de l'octroi ou de la régie de découvrir immédiatement la fraude.

On introduit quelques grammes du vin suspect dans une fiole et l'on ajoute un peu d'ammoniaque. Le mélange prend une teinte d'un vert sale. On plonge alors dans le liquide un fil de laine blanche à tapisserie. Lorsqu'il est bien imbibé, on le retire, on le dispose verticalement, et l'on fait couler le long de ce fil une goutte de vinaigre ou d'acide acétique. Si le vin est naturel, à mesure que la goutte s'avance, la laine redevient d'un beau blanc; s'il est altéré par la fuchsine, elle se teint en rose plus ou moins foncé. La réaction est des plus nettes.

Je me suis proposé ensuite de rechercher si la fuchsine est un véritable toxique. Ne connaissant aucun travail fait dans ce sens, j'ai entrepris l'expérience suivante :

« Avec de la fuchsine complétement exempte d'arsenic et due à l'obligeance de M. Dorvault, j'ai préparé dix pilules contenant chacune 0^{gr},02 de ce produit. Elles ont été administrées, de demi-heure en demi-heure, à un lapin âgé d'un an, qui n'a été nullement impressionné par cette médication. Alors, trois bols de 0^{gr},50 de fuchsine lui ont été donnés d'heure en heure. Le lapin, douze heures après, n'a paru ressentir aucun malaise. Enfin je lui ai donné, en huit heures, 8 grammes de fuchsine pure : la respiration seule a paru plus précipitée; les excréments étaient saturés de fuchsine : quarante-huit heures après, l'animal plein de vie a été tué, afin de procéder à l'autopsie.

« Tout l'appareil digestif est teint en rose violacé. L'esto-

mac et les intestins sont couverts de larges plaques roses, mais ne présentent aucune lésion. La vésicule biliaire est remplie d'un liquide rouge violacé, avec lequel on a teint des échantillons de laine. La portion du foie qui touche à la vésicule est fortement colorée.

« Le poumon est fortement congestionné, couvert de plaques rouges et brunes, dues, non pas à la fuchsine, mais à du sang extravasé, comme cela a lieu dans l'asphyxie. C'est le seul organe présentant des lésions notables. Il cède à l'éther des traces de fuchsine.

« La vessie est remplie d'un liquide rouge vineux, fortement alcalin, faisant effervescence sous l'influence des acides, dégageant une grande quantité d'ammoniaque sous l'action de la chaleur et de la potasse, reprenant la teinte rouge de fuchsine sous l'influence de l'acide acétique, en colorant alors la laine (1). »

Cet examen rapide suffit pour prouver que, si la fuchsine pure n'est pas un poison violent, elle n'en produit pas moins quelques phénomènes d'intoxication. Il montre que la vésicule biliaire est surtout l'organe d'élimination de ce produit ; que la faible quantité qui passe dans le reste du torrent circulatoire est transformée, en partie, en carbonate d'ammoniaque qui est éliminé par l'urine, ainsi que la fuchsine non décomposée.

Nous croyons pouvoir affirmer que, si la fuchsine employée était chimiquement pure, il n'y aurait pas grand inconvénient à s'en servir. Mais aujourd'hui le produit employé est arsenical, et c'est à l'arsenic que l'on doit surtout attribuer les accidents qui ont été signalés. J'ai cherché un procédé qui permît de le doser rapidement et avec certitude.

Il y a quelques années, j'avais indiqué une méthode simple pour constater qualitativement la présence de l'arsenic. Il suffit d'étrangler légèrement le tube de dégagement de l'appareil de Marsh, à l'endroit où l'on a l'habitude de produire l'anneau, et d'introduire à cette place un peu d'iode. Dès que le dégagement d'hydrogène arsénié se produit, il se forme un anneau

(1) Il résulte des expériences de MM. Bergeron et Cloüet que la fuchsine pure est une substance inoffensive même à forte dose. P.

d'iodure d'arsenic, qui se volatilise en vapeur jaune sous l'influence de la chaleur. Depuis, j'ai cherché à utiliser cette propriété pour doser l'arsenic, en faisant arriver le courant gazeux dans une solution titrée d'iode.

Après avoir opéré successivement sur des solutions d'iode dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, j'ai été conduit à donner la préférence à une solution d'iode dans la benzine. Presque aussitôt que cette solution est traversée par un courant d'hydrogène arsénié, elle se décolore complétement, pour se teinter légèrement dès qu'il n'y a plus de gaz toxique mêlé à l'hydrogène. Après une série de décolorations successives, il arrive un moment où la benzine reste tout à fait incolore. Par évaporation, on obtient des iodures rouges et jaunes, des produits brun noirâtre, des paillettes et des aiguilles blanches, probablement de benzine iodée. Toutefois je n'ai pas fait l'analyse élémentaire des nombreux produits qui se forment.

J'ai alors préparé : 1° une solution titrée, contenant $0^{gr},10$ d'iode pour 100 centimètres cubes de benzine; 2° une solution arsenicale formée de 10 grammes de liqueur de Fowler, dosée et étendue d'eau distillée de manière à former 100 centimètres cubes; par conséquent, 10 centimètres cubes renferment $0^{gr},01$ d'acide arsénieux. Ensuite deux appareils à hydrogène ont été montés. L'un, contenant du zinc et de l'acide sulfurique pur, était terminé par un tube de dégagement, plongeant dans une longue éprouvette contenant 20 centimètres cubes de la solution titrée d'iode.

Les deux appareils ont été mis en activité au même moment. Pendant toute l'opération, la teinture iodée dans laquelle plonge le tube du premier appareil n'a pas changé de couleur. La benzine qui recevait le tube du second s'est, au contraire, décolorée rapidement. A mesure que cette décoloration s'opérait, on avait soin d'ajouter une nouvelle quantité de benzine iodée, à l'aide d'une burette graduée, jusqu'au moment où la décoloration ne s'est plus produite : le volume de la benzine était alors de 40 centimètres, c'est-à-dire que 1 centigramme d'acide arsénieux transformé en hydrogène arsénié est décom-

posé par 0^{gr},02 d'iode. Ce chiffre doit être vérifié par des recherches plus précises.

Pour éviter les causes d'erreurs, voici la méthode que je propose :

« Après avoir décomposé la matière suspecte par les procédés ordinaires, de manière à transformer l'arsenic en arsénite ou en arséniate de potasse, on dissoudra le résidu dans un peu d'eau distillée. Cette solution sera divisée en deux portions : l'une, destinée à l'analyse qualitative; l'autre, au dosage de l'arsenic. Pour cela, cette dernière portion sera elle-même divisée en deux : la première servira à faire un dosage approximatif par la méthode précédente; avec l'autre, on arrivera à un dosage plus exact à l'aide du moyen suivant. Au tube de dégagement de l'appareil de Marsh, on adaptera un tube un peu large, renfermant de l'amiante et du papier joseph, afin de dessécher le gaz. De ce tube en partira un autre, recourbé de manière à plonger jusqu'au fond d'une longue éprouvette, dont l'ouverture sera fermée par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous : l'un, destiné à laisser passer ce premier tube, l'autre devant recevoir un tube de dégagement dont l'extrémité ira plonger dans une éprouvette analogue. On réunira ainsi cinq ou six éprouvettes.

	gr.				cc.	
Dans la première on mettra	0,01	d'iode	en dissolution	dans	20	de benzine
Dans les deux secondes »	0,005	»	»		20	»
Dans la quatrième »	0,001	»	»		20	»
Dans la cinquième »	0,0005	»	»		10	»
Dans la sixième »	0,0001	»	»		20	»

« La quantité d'arsenic indiqué par le premier dosage pourra faire varier ces chiffres; s'il y en a beaucoup, on devra forcer la quantité d'iode et même augmenter le nombre des éprouvettes dans lesquelles passera le gaz. S'il y a peu d'arsenic, il sera bon de mettre moins d'iode dans chaque éprouvette. »

Dans ces conditions, si le courant est bien modéré, on peut être sûr que tout l'hydrogène arsénié est décomposé par l'iode, et que le nombre d'éprouvettes colorées indique exactement la quantité d'arsenic introduit dans l'appareil de Marsh.

Dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates alcalins; par MM. E. Finot et A. Bertrand.

Souvent appelés à faire des dosages de sulfure de carbone dans les sulfocarbonates, nous avons bien vite reconnu que les différents procédés proposés par les chimistes ne méritaient pas une entière confiance.

Le procédé de MM. Delachanal et Mermet (*Comptes rendus*, juillet 1875), qui consiste à décomposer à l'ébullition le sulfocarbonate de plomb par l'acide acétique et à recueillir le sulfure de carbone dégagé dans un tube taré renfermant de l'huile d'olive, n'est pas exempt de reproches : nous avons remarqué que le sulfure de carbone n'était pas complétement absorbé par l'emploi d'un seul tube à huile, contrairement à ce qu'indiquent les auteurs du procédé; d'où il suit que les résultats que l'on obtient sont toujours trop faibles. De plus, l'opération est longue et délicate, car on doit maintenir à la température de 120 ou 130°, pendant toute la durée de l'expériénce, un ballon contenant de l'acide sulfurique destiné à absorber la vapeur d'eau entraînée par le sulfure de carbone.

Le procédé présenté par MM. Rommier et David (*Comptes rendus*, juillet 1875) est encore moins satisfaisant que le précédent; inutile d'en faire la critique; il nous suffira de dire que c'est par l'acide arsénieux que l'on chasse le sulfure de carbone et qu'on reçoit ce dernier dans une éprouvette graduée, de son volume on déduit la richesse en sulfure de carbone du sulfocarbonate soumis à l'analyse.

Le nouveau procédé de dosage que nous proposons a été imaginé au laboratoire de M. Truchot, à la Station agronomique du Centre; nous l'avons vérifié par un grand nombre d'analyses, et nous avons toujours obtenu des résultats ne laissant rien à désirer, puisque les écarts n'ont jamais dépassé un quart p. 100. Le sulfure de carbone est dosé par perte de poids. Le procédé est fondé sur l'instabilité du solfocarbonate de zinc, qui se décompose lentement à froid, mais très-

vite à la température de 50 ou 60°, d'après la formule $ZnS.CS^2 = ZnS + CS^2$. D'après cela, voici le mode opératoire que nous suivons : nous mettons dans un ballon en verre léger de 100 centimètres cubes environ de capacité, 10 grammes de sulfocarbonate à essayer, puis 25 ou 30 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres cubes d'une solution concentrée de sulfate de zinc; les deux liquides ne se mélangent pas d'abord; il se forme une masse demi-liquide semblable à la gelée de groseille. Le ballon est fermé par un bouchon percé de deux trous : à l'un d'eux est adapté un tube à ponce imbibée d'acide sulfurique, et l'autre est muni d'un petit tube qui peut se fermer par un caoutchouc et une pince. L'appareil renfermant le sulfocarbonate est placé sur le plateau de la balance et l'on en fait la tare. Puis on l'agite pour bien mélanger le sulfocarbonate et le sulfate de zinc, ce qui donne lieu à la formation du précipité jaune de sulfocarbonate de zinc. Alors on chauffe légèrement, la décomposition commence, le sulfure de carbone s'échappe; quand la matière est devenue blanche, ce qui indique que tout le sulfocarbonate de zinc est transformé en sulfure, on ouvre la pince qui fermait l'un des tubes du ballon, on fait passer un courant d'air sec au moyen d'un flacon aspirateur pour enlever les dernières traces de sulfure de carbone, et quand l'appareil est refroidi on pèse de nouveau; la perte de poids indique le sulfure de carbone pour 10 grammes.

Dans le tableau suivant, nous donnons le résultat de quelques analyses effectuées par notre procédé sur du sulfocarbonate de potasse de la pharmacie centrale (Dorvault) :

Numéros des expériences.	Poids de KS, CS^2.	Poids de CS^2 obtenu dans chaque analyse.	CS^2 pour 100 c. c.	CS^2 pour 100 gram.
1re expérience. . .	4,168	0,636	21,2	15,25
2e expérience. . .	6,863	1,0535	21,07	15,35
3e expérience. . .	13,784	2,155	21,55	15,63
4e expérience. . .	12,370	1,928	21,422	15,58

Le sulfocarbonate de zinc n'est pas le seul qui se décompose à la température de 50 à 60°; les sulfocarbonates de cuivre et de mercure se comportent de la même façon.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Influence des forces physico-chimiques sur les phénomènes de fermentation; par M. H. Ch. Bastian.

J'ai observé des faits nouveaux qui me paraissent démontrer, contrairement à la théorie des germes atmosphériques, que certains liquides organiques contiennent les substances complexes chimiques, qui, sous des inflences diverses, s'organisent, deviennent visibles, et finissent par former différentes espèces de bactéries.

Mes observations ont été faites sur de l'urine portée à l'ébullition, soustraite à l'influence de tout germe atmosphérique, et qui, par conséquent, dans la théorie des germes, devrait rester stérile. Pour déterminer la production des bactéries dans cette urine, j'ai fait intervenir, comme influence chimique, la potasse et l'oxygène, et, comme influence physique, une température de 122° F. (50° C.).

J'ai constaté, dans des expériences nombreuses et variées, que de l'urine, rendue stérile par les procédés connus, pouvait entrer en fermentation et engendrer les bactéries sous les influences que je viens d'indiquer. Il y a plusieurs mois, j'ai reconnu pour la première fois qu'une température de 122° F. (50° C.), que l'on considère, en général, comme peu favorable à la fermentation, pouvait, au contraire, favoriser le développement des bactéries dans l'urine et quelques autres liquides organiques.

Dans l'automne de 1875, j'ai constaté que l'urine normale et acide, rendue stérile par l'ébullition, pouvait devenir fertile en deux ou trois jours lorsqu'elle était saturée exactement par la potasse, sans autre contamination, et après avoir été exposée à une température élevée.

Il m'est impossible, dans cet extrait, comme je le fais dans mon mémoire, de donner le détail de mes expériences, mais je dois dire que j'ai pris les précautions les plus minutieuses

pour éviter, dans mes essais, l'influence des germes qui auraient pu se trouver dans la potasse ou sur les parois des appareils que j'employais; j'ai éliminé également, avec le plus grand soin, tous les germes que l'air aurait pu apporter.

Quant à l'influence de l'oxygène dans la fermentation de l'urine, je l'ai constatée en soumettant l'urine (rendue stérile), neutralisée par la potasse, à l'action d'un courant électrique, au moyen d'électrodes en platine que j'avais placées préalablement dans les flacons qui contenaient l'urine; dans ces expériences comme dans les précédentes, toutes les précautions ont été prises pour éliminer les germes atmosphériques.

Les résultats de ces expériences furent très-remarquables; sous l'influence combinée de la potasse, de l'oxygène et de la température de 122° F. (50° C.), l'urine stérile fermenta rapidement et fut remplie de bactéries en sept à douze heures, c'est-à-dire dans un temps beaucoup moins long que celui qui aurait été nécessaire pour faire fermenter à l'air l'urine normale, pendant l'été.

Tels sont les faits principaux que j'ai observés. Si l'on veut bien les examiner sans prévention, on reconnaîtra qu'ils sont absolument en opposition avec la théorie des germes atmosphériques. En effet, M. le professeur Tyndall, qui est partisan de cette théorie, a déclaré lui-même que l'on détruit pour toujours les bactéries et leurs germes qu'une liqueur peut contenir, en soumettant cette liqueur pendant une minute ou deux à une température de 212° F. (100° C.); or, c'est dans une pareille liqueur, rendue stérile par l'ébullition, que je vois apparaître des bactéries en faisant intervenir l'oxygène, à une température convenable, et en saturant l'acide libre par de la potasse; en un mot, en plaçant les substances organiques qui existent en dissolution dans la liqueur dans des conditions convenables pour le développement des bactéries.

Il résulte donc des expériences que je viens d'analyser que la fermentation de l'urine est absolument indépendante des germes qui peuvent exister dans l'air.

Observations de M. PASTEUR, *à propos de la communication*

de M. Bastian. — Dans une note présentée à l'Académie des sciences, M. Pasteur a déclaré que les expériences de M. Bastian étaient très-exactes et qu'il n'y avait entre le savant anglais et lui qu'une différence dans l'interprétation d'expériences qui leur sont communes. Suivant M. Pasteur, les faits observés par M. Bastian ne prouvent pas la génération spontanée; ils démontrent seulement que certains germes d'organismes inférieurs résistent à la température de 100° dans les milieux neutres ou légèrement alcalins, sans doute parce que leurs enveloppes ne sont pas, dans ces conditions, pénétrées par l'eau. et qu'elles le sont, au contraire, si le milieu où on les chauffe est légèrement acide.

Les germes disséminés dans les poussières en suspension dans l'air atmosphérique périssent dans un milieu acide à 100°, mais ils restent féconds dans ce milieu rendu alcalin. Ils n'y périssent que de 100 à 110°.

M. Pasteur invite donc M. Bastian à faire tomber dans l'urine, au lieu de solution aqueuse de potasse, de la potasse solide préalablement chauffée au rouge ou à 110°; il ne se formera pas alors de bactéries dans l'urine exposée à 30, 40 ou 50°. Avec la dissolution aqueuse de potasse chauffée à 110°, on a également la stérilité.

M. Bastian a fait observer, à propos de cette communication, que ses expériences ont démontré que la solution de potasse bouillie peut fertiliser l'urine rendue stérile, seulement quand on l'emploie dans une proportion correspondant à l'acidité et à la quantité exacte de liquide soumis à l'expérience. Comment admettre, dit-il, que les germes de bactéries puissent survivre dans un liquide aussi caustique que la solution de potasse portée à la température de 100°? Il fait remarquer que l'urine fraîche et acide fermente après l'ébullition, sans l'addition de solution de potasse, mais seulement sous l'influence vivement provocatrice de la température de 50°, quand son acidité n'est pas très-prononcée. Ces liquides bouillis ne peuvent contenir des germes de bactéries vivants; M. Pasteur lui-même a prouvé qu'ils périssent dans un milieu acide à 100°.

M. PASTEUR a répondu à la note de M. Bastian : 1° que l'urine bouillie, rendue alcaline par la potasse solide, ne produit plus de bactéries; 2° que l'urine fraîche sortant de la vessie sans ébullition préalable et saturée de même, n'en produit pas davantage. L'interprétation donnée par M. le Dr Bastian aux faits qu'il a avancés est donc, ajoute M. Pasteur, absolument fausse.

Action du zinc sur les solutions de cobalt; par M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

On admet avec raison que les sels de cobalt ne sont précipités par le zinc ni à froid ni à l'ébullition. Plusieurs fois cependant, j'avais trouvé des quantités considérables de cobalt dans l'éponge métallique résultant de l'action du zinc sur la solution de blende dans l'eau régale. Ayant cherché la cause de cette singularité, voici ce que j'ai observé :

1. La présence d'un métal se réduisant facilement par le zinc est indispensable.

2. Le cuivre et le plomb peuvent entraîner le cobalt. L'action du cuivre est plus sensible que celle du plomb. Le cadmium ne m'a donné que des résultats négatifs.

3. Si la liqueur contenant le cuivre et le cobalt est très-acide, le cuivre seul se dépose.

4. C'est seulement dans un certain état très-voisin de la neutralité que le dépôt du cuivre provoque celui du cobalt; la liqueur se décolore alors rapidement.

5. Dans une liqueur rendue basique par un contact prolongé avec un excès de zinc, le cobalt, non-seulement ne se réduit plus, mais se redissout s'il a été préalablement séparé. Pour décolorer de nouveau la liqueur, il suffit d'ajouter une *très-petite* quantité d'acide.

6. Le cobalt est bien réduit à l'état métallique; aussi résiste-t-il à l'acide acétique étendu. L'acide chlorhydrique attaque d'abord un peu l'éponge métallique avec dégagement d'hydrogène, mais l'action s'arrête bientôt, ce qui indique un

mélange intime du cuivre et du cobalt, et non un dépôt superficiel. Une éponge métallique contenait encore les $\frac{4}{5}$ de son cobalt, après avoir séjourné quarante-huit heures dans HCl concentré.

7. La présence d'une certaine quantité de sel de cuivre est nécessaire. Avec trop peu de cuivre, une partie seulement du cobalt est entraînée; une autre addition de sel de cuivre provoque alors une nouvelle séparation de cobalt.

Recherches sur le Cypressus pyramidalis; par M. Hartsen.

Cette note est relative à deux substances que nous avons trouvées dans le *Cypressus pyramidalis :* une substance amorphe qui se rencontre surtout dans les feuilles, et une matière cristallisable que nous n'avons rencontrée que dans les fruits mûrs ou à peu près mûrs.

Pour préparer la substance amorphe, on fait macérer des tiges du *Cypressus* dans de l'alcool; puis on distille une partie de l'alcool jusqu'à ce que les matières résineuses soient précipitées. Après avoir séparé le liquide des matières résineuses, on continue à chauffer le liquide pour chasser l'alcool. On voit alors se précipiter une poudre jaunâtre. Cette poudre est insoluble dans l'éther, de sorte que l'on peut employer l'éther pour la séparer complétement des matières résineuses adhérentes.

Cette substance est insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique, dans l'éther, soluble dans l'alcool, même faible. L'acide sulfurique la transforme en une matière brune. L'ammoniaque la dissout en formant un liquide jaune citron. Sa solution alcoolique forme un précipité jaune avec une solution alcoolique d'acétate de plomb.

Pour extraire la matière cristallisable, on pile les fruits, et on les fait macérer dans de l'alcool. En soumettant la teinture à l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux mêlés d'une matière résineuse. Cette substance cristallise en beaux prismes. Ces prismes ont une légère teinte vert émeraude, coloration que nous avons vainement tenté de leur enlever au moyen du

charbon animal. Chauffés sur le platine, ces cristaux commencent par fondre, puis ils se volatilisent en répandant des vapeurs irritantes. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Leur solution alcoolique est précipitée par une solution alcoolique d'acétate de plomb.

Note sur la dissociation de la vapeur de calomel; par M. Debray. — La densité de vapeur du calomel, prise à 440°, est égale à 118 fois celle de l'hydrogène. La théorie atomique conduisant à une densité théorique double de celle que donne l'expérience, M. Odling a le premier supposé qu'à cette température le calomel n'existait plus, mais qu'il se dédoublait en un mélange à volumes égaux de vapeur de mercure et de sublimé corrosif. La densité observée est bien celle que le calcul assigne à un tel mélange. MM. Odling et Erlenmeyer trouvent une confirmation de cette hypothèse dans ce fait qu'une lame d'or, plongée dans la vapeur de calomel, est blanchie par le mercure en même temps qu'elle se recouvre d'un dépôt contenant du bichlorure.

M. Erlenmeyer s'était servi dans ses expériences de ballons en verre dur qu'il chauffait aussi fortement que possible pendant 30 minutes. M. Debray fait remarquer avec raison qu'il faut rejeter dans ces expériences les vases de verre qui sont attaqués par le calomel en vapeurs. Quant aux expériences avec la lame d'or, elles ne peuvent servir utilement que s'il est établi qu'à la température de 440° la tension de la dissociation de l'amalgame d'or est inférieure à $\frac{1}{2}$ atmosphère, qui est la tension de la vapeur mercurielle dans le mélange à volumes égaux de mercure et de bichlorure de mercure, supposé dans l'hypothèse de M. Odling. Or il résulte des expériences de M. Debray que la lame d'or chauffée à 440° ne blanchit même pas dans la vapeur mercurielle à la pression atmosphérique; l'amalgame ne peut donc pas avoir lieu dans le ballon à densité de vapeurs. Ce chimiste a reconnu toutefois que le calomel éprouve un commencement de décomposition à 440°. Mais, dans ses expériences, le dépôt étant principalement composé de

calomel, on n'est nullement fondé, dit-il, à considérer comme démontrée l'hypothèse de M. Odling qui suppose un dédoublement complet du protochlorure en mercure et en bichlorure.

Décomposition du cyanure de potassium, du cyanure de zinc et du formiate de potasse dans l'acide carbonique, l'air et l'hydrogène pur; par MM. NAUDIN et MONTHOLON. — Les auteurs ont constaté que le gaz acide carbonique enlève complétement le cyanogène du cyanure de potassium, à l'état d'acide cyanhydrique, après un temps plus ou moins long, suivant la rapidité du courant.

En faisant passer un courant d'hydrogène dans une solution de cyanure de potassium, ce sel se décompose lentement et dégage de l'acide cyanhydrique. Si l'on élève la température de la solution à 60-80°, il se produit alors une quantité notable de formiate de potasse. L'air a donné des résultats identiques. Le cyanure de potassium se décompose donc dans un gaz inerte et la décomposition n'est limitée que par l'alcalinité due à la potasse formée.

Le cyanure de zinc, mis en suspension dans l'eau distillée, a accusé une décomposition lente sous l'influence d'un courant rapide d'acide carbonique, d'air ou d'hydrogène purs.

L'acide carbonique, l'air et l'hydrogène décomposent également, à la température de 80-90°, le formiate de potasse.

Sur un quino-acétate de calcium; par M. GUNDELACH. — L'auteur a reconnu que du quinate de calcium du commerce contenait des molécules égales de quinate de calcium et d'acétate de calcium. On peut obtenir directement ce sel double en mêlant 12^{gr},04 de quinate de calcium $(C^7H^{11}O^6)^2Ca + 10H^2O$ et 3^{gr},52 d'acétate de calcium $(C^2H^3O^2)^2Ca + H^2O$. La solution concentrée se prend en masse du jour au lendemain.

Ce composé cristallise sous forme de choux-fleurs; il est très-soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool absolu. On le purifie facilement par cristallisation dans l'eau. L'analyse de ce sel conduit à la formule $C^7H^{11}O^6, C^2H^3O^2, Ca + H^2O$. La molécule d'eau n'est pas chassée même par une dessiccation prolongée à 150°. Au-dessus de 150°, le sel se décompose.

On peut séparer au moyen de l'acide oxalique et par la concentration de la solution l'acide acétique et l'acide quinique.

Sur la formation thermique de l'ozone; par M. BERTHELOT. — M. Berthelot a fait passer un courant régulier d'oxygène pur et sec, d'abord à travers un tube où le gaz subissait l'influence de l'effluve électrique, puis dans une fiole calorimétrique renfermant 500 centimètres cubes d'une solution titrée d'acide arsénieux étendu ($2^{gr},475$ par litre, plus 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré). Une partie de l'ozone s'y changeait en acide arsénique avec dégagement de chaleur; le surplus s'échappait avec l'excès d'oxygêne.

Au bout de vingt à trente minutes, on cessait de donner l'effluve, et l'on poursuivait le courant d'oxygène pur, avec la même vitesse et dans les mêmes conditions, pendant vingt minutes. On avait eu soin d'ailleurs de faire la même opération pendant le même temps, avant de donner l'effluve.

La quantité même d'oxygène pour la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique est obtenue par l'analyse de la solution arsénieuse du calorimètre. A cet effet, on prend la liqueur primitive, on y verse un excès très-notable de permanganate de potasse très-étendu et l'on décolore par une solution d'acide oxalique également étendu.

Après l'action de l'effluve, on titre de même l'acide arsénieux restant, ce qui donne par différence l'acide oxydé par l'ozone, et par conséquent le poids de l'oxygène absorbé. Quant au poids même de l'ozone, on le calcule, d'après les expériences de M. Soret et de M. Brodie, en admettant qu'il est triple du poids de l'oxygène absorbé par l'acide arsénieux.

M. Berthelot a observé les résultats numériques suivants : poids de l'oxygène absorbé $30^{mgr},3$, poids de l'ozone correspondant $90^{mgr},9$, quantité de chaleur dégagée $118^{cal},2$. D'où il a déduit pour 8 grammes (1 équivalent) d'oxygène, c'est-à-dire 24 grammes d'ozone $= O^3$, $+ 34^{cal},4$.

La chaleur dégagée par l'oxydation de l'acide arsénieux au moyen de l'oxygène libre étant $+ 19,6$, si on le retranche du nombre $+ 34,4$, on trouve $+ 14,8$ pour la chaleur dégagée par la métamorphose de l'ozone en oxygène ordinaire, c'est-à-

dire — 14,8 pour la chaleur dégagée pour la formation de l'ozone 30 = (O^3).

L'ozone est donc un corps formé avec absorption de chaleur; il dégage cet excès de chaleur dans les oxydations, ce qui rend compte de son activité supérieure à celle de l'oxygène ordinaire. Cet excès de chaleur ou d'énergie a été emmagasiné sous l'influence de l'électricité. C'est d'ailleurs le premier exemple avéré d'un gaz simple, susceptible de présenter deux modifications isomériques distinctes dans l'état gazeux.

Dosage de l'acide sulfurique et des sulfates solubles au moyen des liqueurs titrées; par M. Pellet. — Le procédé de M. Pellet consiste : 1° à précipiter l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum; 2° à précipiter le chlorure de baryum en excès par du chromate jaune de potasse; 3° à doser le chromate de potasse à l'aide des solutions titrées de protochlorure de fer et de permanganate de potasse.

De l'influence de certains sels et de la chaux sur les observations saccharimétriques; par M. Müntz. — Le sucre de canne dissous dans l'eau possède un pouvoir rotatoire très-voisin de + 67, qui peut être modifié par la présence de certaines substances qui n'ont par elles-mêmes aucune action sur la lumière polarisée ni sur le sucre. Tels sont les sels de zinc, de plomb et surtout les sels alcalins et alcalino-terreux. Certains sels, comme le borate, le carbonate de soude, le chlorure de sodium, le carbonate de potasse, etc., exercent une influence considérable sur le pouvoir rotatoire. Si l'on prend des dissolutions de chlorure de sodium contenant 2,5 — 5 — 10 — 20 — 25 grammes pour 100 centimètres cubes et si l'on y dissout 5 — 10 — 20 grammes de sucre, on observe que le pouvoir rotatoire diminue et qu'il s'abaisse à 66,7 — 66,2 — 65,3 — 63,7 — 62,8, au lieu de 67 proportionnellement aux quantités de sel marin dissous.

Avec les mêmes quantités de carbonate de soude et de sucre pour 100 centimètres cubes de solution le pouvoir rotatoire n'est plns que de 65,2 — 63,8 — 62,4 — 60,4 — 58,5.

L'acétate neutre de plomb ne modifie pas le pouvoir rotatoire.

Une dissolution de sucre (100 centimètres cubes) contenant 10 grammes de cette substance = 1 équivalent et 3^{gr},274 de chaux = 2 équivalents, abaisse le pouvoir rotatoire à 54,8.

Au point de vue de l'analyse saccharimétrique, ces résultats ont de l'importance, cependant l'erreur résultant de la présence d'un grand nombre de sels dans le sucre est très-faible : tels sont les sulfates, les nitrates, les acétates et les phosphates alcalins. Il faut en introduire jusqu'à 20 ou 30 parties dans 100 de liqueur sucrée pour diminuer le pouvoir rotatoire de 3 à 4°. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur la préparation de l'acétate d'ammoniaque et de l'acétamide; par M. Roorda Smit. — L'acétate d'ammoniaque cristallisé se prépare ordinairement en saturant l'acide acétique cristallisable par l'ammoniaque. La méthode suivante, que préconise M. Roorda Smit pour obtenir de grandes quantités d'acétate d'ammoniaque cristallisé, est beaucoup plus simple et plus expéditive.

L'acide acétique étant introduit dans un ballon spacieux, chauffé au bain-marie, on ajoute de petits fragments de carbonate d'ammoniaque solide. Ceux-ci se dissolvent immédiatement avec une vive effervescence, et il est facile de neutraliser ainsi complétement, en peu de temps, de grandes quantités d'acide acétique ; par le refroidissement du liquide, et après un repos plus ou moins long, il s'en sépare de gros cristaux d'acétate d'ammoniaque.

Dans cette circonstance, le carbonate d'ammoniaque, à la température du bain-marie, se dissocie en ammoniaque, acide carbonique et eau. Cette dissociation a déjà lieu à 76°, et la tension du gaz dégagé est égale environ, à cette température, à la pression atmosphérique. En même temps l'acétate d'ammoniaque reste fondu à la température du bain-marie. Il y a

donc, en réalité, passage d'un courant d'ammoniaque et d'acide carbonique, ce dernier gaz traversant la masse sans être absorbé.

Pour obtenir l'acétamide, on a recours à la distillation de l'acétate d'ammoniaque. Il se dégage d'abord de l'ammoniaque libre, puis de l'acide acétique cristallisable; enfin vers 200° à 220°, il passe de l'acétamide presque pure, qui, par une nouvelle distillation dans laquelle on recueille à part les produits volatilisés de 215° à 222°, peut être obtenue à l'état de pureté parfaite. Les produits distillés au-dessous de 200°, qui sont toujours acides, peuvent, après avoir été neutralisés par l'ammoniaque, fournir une nouvelle quantité d'acétamide.

Au lieu de saturer par l'ammoniaque, il est toutefois plus simple d'employer du carbonate d'ammoniaque. Les produits distillés au-dessous de 200° sont alors, tout comme l'acide acétique dans la préparation de l'acétate d'ammoniaque, chauffés au bain-marie dans un ballon de grande capacité et neutralisés par l'addition de carbonate d'ammoniaque. Ils peuvent être ensuite transformés, par une nouvelle distillation, en acétamide.

En faisant usage de cette méthode, il est facile d'obtenir, dans un temps relativement court, presque la quantité théorique d'acétamide qui correspond à l'acétate d'ammoniaque. De plus, l'acétate d'ammoniaque cristallin et l'acétamide préparée par cette méthode, reviennent à un prix très-modéré.

(*J. d'Anvers.*)

Sirop de lactophosphate de fer et de chaux.

Sulfate de fer pur cristallisé.	9,25
Eau distillée.	150,00
On fait dissoudre :	
Phosphate de soude cristallisé.	22,75
Eau distillée.	150,00
Dissolvez.	

On réunit les deux liqueurs et on lave le précipité sur le filtre; on laisse égoutter jusqu'à ce qu'il ne pèse plus que 100 grammes. Alors on le dissout dans 11 grammes d'acide lactique concentré.

D'autre part, on prend :

Phosphate tricalcique	13,30
Acide lactique concentré	24,00
Eau distillée	100,00

On dissout, et l'on réunit les solutions, que l'on complète avec une quantité d'eau suffisante pour avoir un poids égal à 388. Alors on filtre et l'on ajoute :

Sucre	625,00
Alcoolat de citron	15,00

20 grammes de ce sirop contiennent 0^gr,20 de phosphate de chaux anhydre et 0^gr,10 de phosphate ferreux. T. G.

(*J. d'Anvers.*)

Note sur la préparation du santonate de soude; par M. Lepage, de Gisors.

Un chimiste américain, M. J. Donde, a fait connaître, en 1872 (1), le procédé suivant pour obtenir ce composé :

	gr
Santonine en poudre fine	62,60
Lessive de soude caustique	113,36
Eau distillée	340,40

Chauffez dans un matras à une température de 70 à 80° jusqu'à ce que la santonine soit complétement dissoute. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux qui contiennent 54 p. 100 de leur poids de santonine.

Si la solution est évaporée jusqu'à ce qu'une pellicule se forme à la surface, la liqueur se prend en une masse cristalline qui contient 60 p. 100 de santonine.

Nous avons répété ce procédé avec la plus scrupuleuse exactitude, et la solution, après huit à dix jours de repos, n'a laissé déposer que quelques cristaux de *carbonate de soude* sans traces de santonate. Nous l'avons alors concentrée jusqu'à pellicule, opération pendant laquelle elle s'est fortement colorée, et le dépôt qui s'y est formé à la longue consistait encore presque exclusivement en carbonate sodique.

(1) Voir l'*Annuaire pharmaceutique de M. Méhu pour* 1874.

Ce procédé ne nous ayant pas donné un résultat satisfaisant, nous en avons essayé un autre que l'on trouve consigné dans un ouvrage récent de chimie et qui consiste à mettre en contact une solution alcoolique de santonine avec du carbonate de soude sec; mais, ainsi que nous l'avions d'ailleurs à peu près prévu, le résultat de l'opération a été tout à fait négatif, attendu que la santonine ne déplace pas l'acide carbonique de ses combinaisons avec les alcalis.

En présence de ce double insuccès, nous avons dû chercher un procédé permettant d'obtenir sûrement ce sel. Après divers tâtonnements, nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant qui nous a pleinement satisfait.

On prend :

Santonine pulvérisée.		100	grammes.
Alcool à 90°.	2 kil.	500	—
Eau distillée.	1 kil.	500	—
Chaux vive.		80	—
Carbonate de soude.		90	—

On fait dissoudre dans un matras, à la chaleur du bain-marie, la santonine dans le liquide hydroalcoolique; on ajoute la chaux préalablement éteinte, puis parfaitement délayée dans une très-petite quantité d'eau. A ce moment le mélange prend une couleur rose magnifique; on le maintient au bain-marie en ayant soin d'agiter très-souvent. Au bout de dix à quinze minutes, le contenu du matras, qui est redevenu incolore, présente l'aspect d'une bouillie claire, phénomène qui est dû à la formation du santonate de chaux peu soluble dans le liquide hydroalcoolique; on le laisse encore quelques instants dans le bain-marie, afin d'être certain que la combinaison de la santonine avec l'oxyde de calcium est complétement opérée; puis on y verse le carbonate de soude dissous dans le double de son poids d'eau pure : on agite vivement pour faciliter la réaction, puis on laisse déposer et l'on filtre.

On soumet la liqueur à la distillation au bain-marie pour en retirer toute la partie alcoolique; on concentre le résidu dans une capsule placée sur de l'eau chaude jusqu'à ce qu'il soit réduit en consistance de sirop, soit au poids de 200 à 220 grammes. Au bout de douze heures, lorsqu'il est entière-

ment solidifié, on le pulvérise et on le délaye dans 800 grammes d'alcool à 90°; on agite souvent pour faciliter la dissolution et, après quelques heures de contact, on décante le liquide clair. On lave la partie restée indissoute (carbonate de soude en excès) avec 200 grammes de nouvel alcool que l'on réunit au premier, puis on filtre et l'on distille pour retirer environ les trois cinquièmes du liquide; on termine l'opération en concentrant au bain-marie le résidu de la distillation jusqu'à ce qu'il soit à peu près réduit à 400 grammes; on l'abandonne au repos et au bout de vingt-quatre à trente-six heures on y trouve une masse cristalline formée de petites aiguilles prismatiques qui, après avoir été suffisamment essorée, pèse de 150 à 160 grammes; l'eau mère convenablement concentrée fournit encore 20 à 25 grammes de sel.

Le santonate de soude ainsi obtenu est parfaitement blanc et contient, d'après notre analyse, 51 p. 100 d'acide santonique.

Il se dissout complétement dans 3 parties d'eau à la température ordinaire et dans 4 parties d'alcool à 90°.

La solution aqueuse possède une saveur amère marquée et présente une réaction alcaline au papier de tournesol. L'oxalate d'ammoniaque, le chlorure de baryum et le carbonate de soude ne doivent y occasionner ni trouble ni précipité; les acides ajoutés en léger excès en précipitent l'acide santonique.

Nous proposons de préparer avec ce sel, d'après la formule suivante, un sirop vermifuge, qui, à cause de sa saveur peu différente de celle du sirop de sucre, trouvera, à n'en pas douter, son utilité dans la médecine des enfants :

Santonate de soude pulvérisé.......	5	grammes.
Sirop de sucre...............	900	—
Sirop de fleur d'oranger..........	100	—

On délaye le santonate dans 250 grammes de sirop de sucre, on chauffe sur la lampe à alcool jusqu'à ce qu'il soit dissous; ou ajoute la portion gardée en réserve, puis le sirop de fleur d'oranger, et l'on mélange exactement. Une cuillerée à bouche de ce sirop, ou 20 grammes, renferme 10 centigrammes de

santonate, quantité qui équivaut à 5 centigrammes de santonine.

Pour les adultes, on pourrait doubler la dose de santonate et faire un sirop à 20 centigrammes de ce sel par cuillerée à soupe.

Composition de la racine de Tayuya; par M. Yvon.

Notre savant confrère M. Stanislas Martin a déjà publié une étude très-approfondie de la racine de Tayuya au point de vue botanique et a donné en même temps quelques notions sur la composition chimique de cette racine. Je n'ai point la prétention de contrôler les résultats de notre honoré collègue; mais ayant eu à ma disposition une certaine quantité de cette racine, j'ai eu la curiosité de l'examiner également, et voici les résultats de mon analyse :

Eau. 11,57		11,57
Partie organique. . . 76,96	Glucose	0,84
	Matière cristallisable soluble dans l'alcool	0,24
	Résine	1,17
	Huile essentielle	»
	Amidon	17,32
	Acide organique, ligneux, perte	57,37
Partie minérale. . . 11,47	Silice	1,02
	Chaux	4,71
	Magnésie	3,12
	Fer et alumine	1,23
	Potasse. Soude, par différence	1,39
	Acides sulfurique et chlorhydrique non dosés	»
Total. . 100,00		100,00

Modifications aux balances d'analyse; par M. Arzberger (1). *Idem;* par M. Frerichs (2).

M. Arzberger s'est proposé de diminuer le temps nécessaire

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 382.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVII, p. 365.

pour faire les pesées avec les balances sensibles des laboratoires. La plus grande perte de temps occasionnée par l'usage de ces instruments étant due à la durée et au nombre des oscillations que font les balances de précision avant de s'arrêter à leur position d'équilibre, l'auteur propose d'utiliser la résistance de l'air pour arrêter ces mouvements. Voici comment il dispose l'organe nouveau qu'il adapte aux balances :

A la partie supérieure de l'étrier supportant chaque plateau, étrier qui doit être de forme presque rectangulaire de manière à être large dans le voisinage du couteau qui le supporte, on suspend au moyen d'une tige métallique un disque de laiton doré ayant 67 millimètres de diamètre sur un demi-millimètre d'épaisseur et fixé par son centre de manière que son plan reste horizontal. Le plateau est introduit dans un cylindre vertical de laiton doré, supporté par la partie fixe de l'appareil, ayant un diamètre intérieur de 68 millimètres et permettant dès lors au disque de se mouvoir verticalement à l'intérieur sans frottement, un espace annulaire d'un demi-millimètre d'épaisseur séparant le bord du disque et la surface du cylindre. Ce dernier étant fermé à la partie inférieure, lorsque le disque s'abaissera entraîné par le mouvement de la balance, il tendra à comprimer de l'air dans l'intérieur du cylindre, le transport gazeux de l'intérieur à l'extérieur ne se faisant qu'avec lenteur par l'espace annulaire étroit resté libre; il éprouvera ainsi une certaine résistance. Inversement le disque s'élevant, l'air intérieur sera dilaté et agira encore pour retarder le mouvement. On conçoit donc que les résistances ainsi apportées par l'air aux mouvements du disque et par suite à ceux de la balance, diminuent beaucoup l'amplitude et la durée des oscillations sans influer sur les conditions d'équilibre de l'appareil. L'expérience montre en effet, d'après l'auteur, qu'avec une même balance et un même corps à peser on arrive exactement aux mêmes poids, quand on opère avec les disques ou sans les disques, mais dans le premier cas l'équilibre est atteint avec une rapidité beaucoup plus grande que dans le second.

M. Frerichs a modifié aussi les balances d'analyses. Il a cherché à empêcher un accident qui, à la vérité, est bien peu

sensible dans les balances bien construites, la variation du point *o* sous certaines influences; attribuant ce fait à la pluralité des métaux qui entrent dans la construction des fléaux, il emploie un seul métal à la fabrication de ces derniers et choisit l'aluminium à cause de sa faible densité. Le même auteur a voulu aussi diminuer la durée des pesées précises; il propose à cet effet de supprimer l'usage des cavaliers ou curseurs et d'apprécier les poids inférieurs au centigramme par la torsion exercée sur un fil métallique tendu. M. Frerichs reconnaissant que l'élasticité du fil se modifie par l'usage, cette méthode a peu de chances d'être adoptée. E. JUNGFLEISCH.

REVUE MÉDICALE.

Sur le spirophore, appareil de sauvetage pour les asphyxiés, principalement pour les noyés et les enfants nouveau-nés; par M. WOILLEZ.

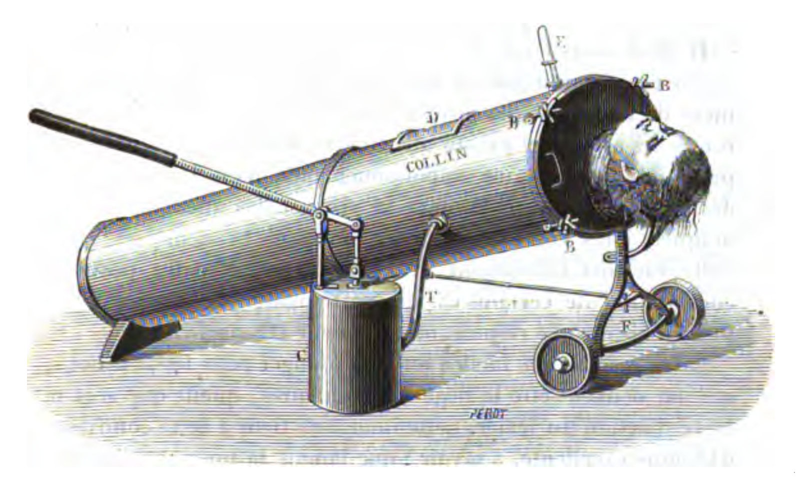
A la fin de ma note sur le spiroscope (voir t. XXII, p. 55), j'exprimais l'espoir que le principe sur lequel le spiroscope est basé servirait à résoudre la question du meilleur traitement à appliquer aux noyés et asphyxiés. Je pensais que le problème était réalisable. Je crois pouvoir dire aujourd'hui que le problème est résolu, à l'aide d'un appareil de sauvetage que j'appelle *spirophore*, pour éviter sa confusion avec le spiroscope.

Cet appareil, construit par M. Collin, se compose d'un cylindre de tôle fermé d'un côté et ouvert de l'autre. Il est assez grand pour recevoir le corps de l'asphyxié, qu'on glisse jusqu'à la tête, laquelle reste libre au dehors; un diaphragme clôt ensuite l'ouverture autour du cou. Un soufflet puissant C, contenant plus de 20 litres d'air, situé en dehors de cette caisse, communique avec elle par un gros tube T, et manœuvre à l'aide d'un levier dont l'abaissement produit l'aspiration de l'air confiné autour du corps; le relèvement du levier rend à la caisse l'air qui vient d'en être soustrait. Une glace translucide D, placée en avant du cylindre, permet de voir la poitrine et l'abdomen du patient, et une tige mobile E glissant dans un

tube, perpendiculairement fixé au-dessus, est destinée à reposer sur le sternum.

J'ai fait avec cet appareil plusieurs expériences dont voici le résultat général sur le cadavre :

Lorsqu'un cadavre humain est enfermé jusqu'au cou dans le cylindre et qu'on abaisse vivement le levier du soufflet, le vide se fait autour du corps, et aussitôt l'air extérieur, obéissant indirectement à cette aspiration, pénètre dans l'intérieur de la poitrine, dont les parois se soulèvent sous les yeux de



l'observateur comme pendant la vie. Les côtes sont écartées, le sternum est poussé en avant d'un centimètre au moins, comme le montre le soulèvement de la tige mobile E qui repose sur lui. De plus, l'épigastre, et même l'abdomen au-dessous font une saillie inspiratrice qui démontre que l'agrandissement de la poitrine se fait, pendant cette inspiration artificielle, non-seulement par *le soulèvement des côtes et du sternum,* mais encore par *l'abaissement du diaphragme.* Tout revient en place quand le levier est relevé.

On peut répéter ces mouvements respiratoires complets quinze à dix-huit fois par minute, comme le fait l'homme vivant.

A l'aide d'un tube fixé dans la trachée du cadavre et com-

muniquant avec un réservoir d'air gradué sur la cuve à eau, j'ai mesuré la quantité d'air qui pénétrait ainsi dans la poitrine à chaque pression du levier, et j'ai constaté qu'*un litre en moyenne* entrait dans les voies aériennes à chaque inspiration artificielle, tandis que la moyenne physiologique n'est que d'*un demi-litre*. .

MM. Gosselin et Empis ont été témoins d'une de ces expériences, dont ils ont constaté les résultats, qui permettent de faire traverser les poumons d'un cadavre et par conséquent d'un asphyxié par plus de *cent litres* d'air en dix minutes.

Il est dès lors facile de concevoir les avantages que peut présenter cet appareil pour le traitement de l'asphyxie, et notamment de l'asphyxie des noyés et de celle des nouveau-nés. Dans toutes les asphyxies par un air vicié ou insuffisant, dans celles produites par certains empoisonnements, dans les paralysies des muscles respirateurs, dans la plupart des affections dyspnéiques, dans l'asphyxie par les mucosités bronchiques, dans celle due aux inhalations de chloroforme, et enfin pour la constatation de certains cas de mort apparente, le spirophore pourra opérer une respiration artificielle efficace.

Cette respiration factice est sans danger pour les poumons, qui ne peuvent être le siége de déchirures, quelle que soit la force d'action du levier. Cette innocuité tient à cette condition physique excellente, à savoir : que jamais la force de pénétration de l'air dans les poumons n'est supérieure dans ce cas, comme sur le vivant, à la pesanteur de l'atmosphère.

MATIÈRE MÉDICALE.

Note sur les Gommes du Sénégal ;

par le Dr A. Corre, médecin de le marine.

Il y a tant d'incertitude dans tout ce qui a été écrit sur les gommes du Sénégal, que je crois utile de publier dans le *Journal de pharmacie et de chimie* les observations que j'ai recueillies.

Dans le commerce, on distingue les gommes d'après leur

provenance de telle ou telle région, et les escales où elles se traitent. Il y a : 1° les **gommes bas-du-fleuve** (Bas-du-fleuve Degana et Podor : gommes du désert de Bounoun, du pays des Braknas, etc.) ; 2° les **gommes de Galam ou haut-du-fleuve** (Galam, Podor, Bakel et Médine). Ces gommes, soigneusement triées, fournissent des produits très-distincts, que l'on peut classer de la manière suivante :

Un premier groupe comprend les gommes *en boules*, ainsi dénommées à cause de leur forme ; les subdivisions de ce groupe sont établies d'après le degré de consistance et de résistance, le volume et la couleur des boules. A. — **Gommes dures**, de consistance ferme, à cassure large, nette et brillante : 1° *grosse blanche* (boules grosses ou moyennes, entières, blanches ou blanc-jaunâtre) ; 2° *petite blanche* (boules petites, entières ou fragmentées, en général de coloration plus blanche que la précédente) ; 3° *grosse blonde* (boules grosses ou moyennes, entières, jaunâtres ou jaune rougeâtre) ; 4° *petite blonde* (boules petites, entières ou fragmentées, jaunâtres ou jaune rougeâtre) ; 5° *deuxième blonde* (boules plus ou moins volumineuses, entières ou fragmentées, de couleur rougeâtre) ; 6° *fabrique* (boules plus ou moins volumineuses, entières ou fragmentées, de couleur rougeâtre ou brunâtre, médiocrement limpides, grumeleuses ou larmeuses à leur surface, à cassure souvent résinoïde, inégale, peu brillante) ; B. — **Gommes molles ou friables** : 7° *blanche*, 8° *blonde*, 9° *fabrique*.

Dans un second groupe, je placerai les gommes en masses allongées, forme générale qui résulte, sans doute, du retard apporté à la solidification de la gomme sur l'arbre, par l'action des pluies ou de l'humidité atmosphérique : 10° *larmeuse* (en masses mamelonnées ou ondulées, d'un blond clair, lisses et brillantes à leur surface, nettes dans leur cassure, fermes) ; 11° *vermicelle* (d'un blanc un peu terne, à surface ridée, à cassure assez nette et brillante, friable : cette gomme est remarquable par sa forme contournée, qui rappelle en effet celle du vermicelle).

A un troisième groupe appartiennent les gommes en grabeaux et poussière, débris et résidus de celles qui précèdent : 12° *gros grabeaux*, 13° *moyens grabeaux*, 14° *menus grabeaux*,

15° *grabeaux triés*, 16° *grabeaux fabrique*, 17° *poussière*.

A un quatrième groupe se rapporte un 18e échantillon, appelé *marrons et bois :* gomme grossière, d'aspect souvent résinoïde, blonde ou brunâtre, mélangée ou adhérente à des fragments d'écorce.

Je laisse de côté les gommes dites balayures, le bdellium, à tort rangé parmi les gommes, et une gomme incomplétement soluble dans l'eau, qui proviendrait du haut-fleuve : cette dernière espèce est connue d'un petit nombre de commerçants; elle a été l'objet de recherches spéciales de la part de M. L..., pharmacien de la marine.

Les gommes du Sénégal sont recueillies sur des végétaux très-variés. Les acacias (Acacia nilotica, verek, Adansonii, albida dealbata, sing, seyal, etc.) en fournsssent la plus grande partie et les plus belles qualités : on en retire encore du cail-cedra (Khaya senegalensis), de certains Spondias, de quelques Sterculiacées, peut-être des Bassia, etc.

Je dois à l'obligeance de l'un de mes collègues, M. Hébert, d'avoir pu étudier le mode de production de la gomme du verek. Cette production a certainement son point de départ dans la zone génératrice. Sur la coupe transversale d'un jeune rameau, on aperçoit d'abord une sorte d'exsudation en nappe, mal délimitée, entre le bois et l'écorce : l'exsudation devenant plus considérable soulève l'écorce, puis se fait jour au travers des fissures et des crevasses que présente celle-ci.

Mais, dans la zone génératrice, il y a deux couches distinctes, l'une qui est ligneuse, l'autre cellulaire; dans laquelle de ces deux couches la gomme prend-elle origine? Se forme-t-elle aux dépens de la séve brute qui circule dans les éléments de la couche ligneuse, ou aux dépens de la séve nourricière qui circule dans les éléments de la couche cellulaire? Je crois que la formation a lieu dans la couche ligneuse et aux dépens de la séve brute, et voici sur quels faits j'appuie mon opinion.

1° Sur divers échantillons de verek, j'ai constaté qu'au niveau de la base des exsudations gommeuses, les faisceaux les plus extérieurs du bois s'écartaient en forme de cupule, et offraient les traces d'un travail d'érosion ou de destruction : sur de très-jeunes rameaux, on distingue, à l'aide du microscope,

ces faisceaux dissociés, déchiquetés, au milieu de la matière gommeuse.

2° Les boules de gomme sont fréquemment creusées de cavités très-régulières, comparables à celles que produirait, dans une masse visqueuse, l'insufflation de l'air au moyen d'un tube effilé : ces cavités ne peuvent être dues à la pénétration d'un gaz venu directement du dehors, car elles regardent en dedans, c'est à dire vers la base des exsudations; elles n'ont donc pu être produites que par l'air des vaisseaux de l'aubier (1) rompus et dissociés en même temps que les fibres ligneuses.

3° Les éléments minéraux de la gomme appartiennent bien à la séve brute (chaux, etc.).

La gomme, toutefois, n'est pas simplement de l'eau chargée de sels; ce n'est pas même une solution saline à un très-haut dégré de concentration. C'est un produit qui offre une grande analogie de composition chimique avec le ligneux : faudrait-il donc admettre qu'elle est le résultat d'une sorte de liquéfaction des éléments de l'aubier par la séve brute?

Là est sans doute la vérité.

Il est incontestable que la formation de la gomme se rattache à une anomalie par excès de la nutrition. On observe les productions gommeuses plus particulièrement aux points de bourgeonnement et de bifurcation des rameaux ; on les voit acquérir un remarquable développement sur des nodosités monstrueuses, c'est-à-dire partout où l'acte nutritif offre le plus d'intensité. Au delà de certaines limites, une telle énergie dans la montée de la séve doit s'accompagner d'un ralentissement de la circulation, puis amener une véritable stagnation du liquide par engorgement des voies conductrices : de là peut-être l'imbibition, le ramollissement et la liquéfaction des éléments fibreux et vasculaires de l'aubier.

Dans le phénomène interviennent les vents d'est, dont la température élevée et la sécheresse sont éminemment favorables à l'appel des liquides vers la périphérie. Leur influence ne se borne pas, comme on le répète trop facilement, à provoquer des gerçures dans l'écorce, elle doit aussi se traduire par une

(1) Se rappeler les observations d'Hofmeister.

aspiration excentrique des liquides, un arrêt circulatoire, dont la conséquence est l'action de la séve sur les parois des éléments qui les contiennent et finalement l'exsudation de la gomme ainsi produite au travers des éclats de la couche corticale.

Comme on le voit, il existerait un grand rapport entre le mode de formation de la gomme du verek, et le mode de formation de la gomme des rosacées si bien exposé par M. Trécul.

On a voulu, dans ces derniers temps, faire jouer un rôle considérable, dans la production des gommes du Sénégal, à certains parasites du genre Loranthus ; ce parasite se rencontre fréquemment, non-seulement sur les arbres gommiers, mais encore sur le goyavier, les palmiers, etc. ; il est commun dans toute l'Afrique occidentale. Jamais je n'ai observé la moindre exsudation gommeuse au milieu des nœuds d'implantation de ce parasite, qui tire toute séve à lui, et n'en laisse guère en excès à la plante sur laquelle il se développe. Ce qui a pu faire croire à son influence sur la production de la gomme, c'est qu'on l'a confondu avec des renflements tératologiques souvent rencontrés sur les vereks, renflements liés à une anomalie de nutrition et probablement occasionnés par la piqûre d'un insecte : sur un grand nombre de ces nodosités, j'ai en effet remarqué des trajets canaliculaires qui ne peuvent être attribués qu'au travail d'un insecte.

POLICE SANITAIRE.

Rapport au comité consultatif d'hygiène publique de France sur une enquête relative aux modifications à opérer au tableau des substances vénéneuses ; par M. Bussy.

(Extrait) (1).

La noix vomique ne figure pas au tableau des substances annexées à l'ordonnance qui régit le commerce des substances vénéneuses, et auxquelles la loi du 25 juillet 1845 est exclu-

(1) *Recueil des travaux du Comité consultatif d'hygiène publique de France*, t. V, 1876.

sivement applicable : il résulte de là que la noix vomique échappe aux mesures d'ordre et de surveillance prescrites par notre législation.

Des craintes ayant été manifestées, à raison des dangers qui peuvent résulter de la vente libre de cette substance, et son inscription au tableau ayant été réclamée, le Comité d'hygiène, consulté par M. le ministre, a émis l'avis qu'avant de prendre aucune décision à cet égard, et afin de faire en une seule fois tous les changements dont le tableeu paraîtrait susceptible, il y aurait lieu de consulter les conseils d'hygiène des départements et de leur soumettre la question de savoir : « *S'il ne* « *serait pas opportun de comprendre dans un décret additionnel,* « *outre la noix vomique, quelques autres substances toxiques* « *qui ne figurent pas audit tableau et qu'il importerait d'y* « *ajouter dans l'intérêt de la sécurité publique.* » (Circulaire du 6 avril 1870).

C'est le résultat de cette enquête qui se trouve résumé dans l'extrait suivant.

Rappelons d'abord en quoi consiste la législation sur la matière et les modifications qu'elle a dû subir avec le temps.

La législation sur les substances vénéneuses se résume, pour le passé, dans les articles 34 et 35 de la loi du 21 germinal an XI.

L'article 34 comprend d'une manière générale toutes les substances vénéneuses, mais ne donne aucune définition; il ne contient aucune nomenclature des matières auxquelles il s'applique, il se borne à indiquer, comme exemple, l'arsenic, le sublimé corrosif et le réalgar; de plus, cet article n'est applicable qu'aux pharmaciens et épiciers, il ne fait aucune mention des autres détenteurs de matières vénéneuses, tels que les commerçants en gros, les industriels qui emploient ces mêmes matières et en ont des quantités considérables à leur disposition. Enfin il établit une peine unique, 3,000 mille francs d'amende, pour toutes les contraventions auxdits articles, ce qui rend difficile l'application de la peine lorsqu'il s'agit d'infractions légères ou de simples négligences qui par ce motif échappaient souvent à la répression.

En vue de combler les lacunes que nous venons de signaler, est intervenue la loi du 25 juillet 1845; elle se borne à édicter

une peine graduée pour toutes les contraventions aux ordonnances sur les substances vénéneuses, laissant à des règlements d'administration publique le soin de régler tout ce qui concerne la vente, l'achat ou l'emploi desdites substances.

Cette loi en un seul article porte : Article Ier : « Les contra-
« ventions aux ordonnances royales portant règlement d'ad-
« ministration publique, sur la vente, l'achat et l'emploi des
« substances vénéneuses, seront punies d'une amende de cent
« francs à trois mille francs, et d'un emprisonnement de
« six jours à deux mois, sauf l'application, s'il y a lieu, de l'ar-
« ticle 463 du Code pénal.

« Dans tous les cas, les tribunaux pourront prononcer la con-
« fiscation des substances saisies en contravention. »

C'est en exécution de la loi du 25 juillet 1845 qu'a été rendue l'ordonnance du 29 octobre 1846, qui régit aujourd'hui la matière ; elle indique en trois titres distincts toutes les obligations auxquelles sont soumis :

« 1° Le commerce proprement dit des substances vénéneuses ;

« 2° La vente des mêmes substances par les pharmaciens ;

« 3° Les dispositions générales et les mesures propres à as-
« surer l'exécution de ladite ordonnance. »

Elle contient en outre, et c'est là ce qui la distingue de la législation précédente, une nomenclature, sous forme de tableau, des substances vénéneuses auxquelles l'ordonnance s'applique exclusivement.

Ce tableau comprend soixante-douze substances, désignées nominalement, mais ce nombre est en réalité bien plus considérable, car sous le même nom on comprend, dans beaucoup de cas, non-seulement la substance dénommée, mais aussi les diverses préparations dont elle fait partie.

Ce tableau de 1846 a été ultérieurement modifié et singulièrement réduit, par un décret du 28 juillet 1850 ; le nouveau tableau ne porte plus que vingt désignations spéciales de substances vénéneuses ; cependant sous quelques-uns de ses titres sont encore comprises une ou plusieurs préparations. Enfin, un autre décret du 1er octobre 1864 a ajouté à cette nomenclature

la coque du Levant, fruit du menispermum cocculus, dont on se sert particulièrement pour faire périr le poisson.

C'est sur ce tableau, ainsi rectifié, que M. le ministre a appelé l'attention des conseils d'hygiène, en les invitant à indiquer les snbstances qu'ils croiraient nécessaire d'y ajouter.

Les changements qu'a subis déjà la liste des substances vénéneuses, et la révision à laquelle on a jugé utile de la soumettre à nouveau, montrent suffisamment la difficulté de cette nomenclature, difficulté qui résulte de la nécessité de concilier, dans la mesure du possible, les exigences du commerce et de l'industrie avec la sécurité publique.

Il est bien évident que si l'on se place au point de vue exclusif de la sécurité publique, et si l'on tient à avoir une liste complète des substances vénéneuses, dont on pourrait abuser, dans une intention criminelle, il faudrait ajouter à la liste existante : les sels de plomb, de cuivre, l'eau de javelle, la potasse, les acides, etc., c'est-à-dire tout ce qui constitue le commerce courant des marchands de couleurs, des fabricants de produits chimiques, ainsi qu'un grand nombre de produits de diverses natures employés dans les arts, dans l'industrie ou même dans l'économie domestique; et l'on serait loin encore d'avoir atteint le but qu'on se propose.

Si, au contraire, on se place au point de vue de la liberté du commerce et de l'industrie, on est conduit à restreindre le plus possible et à réduire à rien le nombre des substances soumises à des formalités gênantes pour ceux qui — emploient, qui — vendent ou qui — achètent lesdites substances.

La nomenclature officielle, quelle qu'elle soit, sera donc toujours insuffisante pour les uns et surabondante pour les autres; c'est ce qu'a fait parfaitement ressortir l'enquête dont nous allons rendre compte.

La très-grande majorité des conseils pense que le tableau joint à l'ordonnance de 1846 est incomplet, qu'il doit être plus ou moins augmenté; un plus petit nombre, au contraire, demande sa réduction; quelques-uns même, trois seulement, il est vrai, demandent sa complète suppression.

L'argument principal mis en avant contre la législation actuelle consiste à dire que l'ordonnance de 1846, ayant pour

but de prévenir l'emploi criminel qu'on pourrait faire des substances vénéneuses, et ce but ne pouvant pas être atteint, cette ordonnance n'est plus qu'une entrave inutile pour le commerce et doit être supprimée.

Sans contester ce qu'il peut y avoir de vrai dans les faits allégués à l'appui de cette opinion par plusieurs conseils, et la grande difficulté d'appliquer rigoureusement dans beaucoup de cas les dispositions de l'ordonnance, en raison surtout de la diffusion inévitable de certaines matières toxiques dans la population, ce serait aller beaucoup trop loin que de croire qu'on pourrait, sans inconvénient, supprimer l'ordonnance de 1846, et les mesures d'ordre et de police qu'elle prescrit au sujet des matières toxiques.

Une chose qu'on oublie trop, et qu'il est nécesseire de faire remarquer, surtout aux conseils d'hygiène chargés de faire, en ce qui les concerne, l'application de la loi, c'est qu'elle n'est pas faite seulement en vue de prévenir les empoisonnements prémédités (ce qui est en réalité très-difficile, pour ne pas dire impossible, dans l'état actuel de la société). Elle a pour but surtont de prévenir les accidents qui peuvent résulter des erreurs, de l'ignorance, du défaut de soin, tant de la part des détenteurs de matières toxiques que de ceux qui en font emploi dans les ateliers et de ceux qui les débitent.

C'est à quoi tendent particulièrement les articles 4 et 11 ainsi conçus :

Art. 4. — « Les fabricants et manufacturiers, employant « des substances vénéneuses, en surveilleront l'emploi dans « leur établissement et constateront cet emploi sur un regis- « tre établi conformément au premier paragraphe de l'arti- « cle 3. »

Art. 11. — « Les substances vénéneuses doivent toujours « être tenues, par les commerçants, fabricants, manufactu- « riers et pharmaciens, dans un endroit sûr et fermé à clef. »

Si ces sages dispositions n'ont pas toujours le pouvoir d'empêcher le détournement, le mauvais emploi des substances toxiques et les accidents auxquels elles peuvent donner lieu, elles imposent, comme on le voit, une grande responsabilité aux personnes qui en ont la disposition ; et, le cas échéant

d'un crime ou d'un accident, il y aurait toujours à rechercher si elles ont rempli, dans la mesure que comporte la pratique, les obligations qui leur sont imposées. Une part de responsabilité incomberait aussi aux conseils d'hygiène et à l'autorité qui auraient négligé d'assurer l'exécution de la loi.

Ce qui frappe surtout dans l'ensemble de cette enquête, c'est le peu de confiance que semble inspirer la loi, et le peu d'empressement qu'on mettait à l'exécuter.

Quelques conseils demandent qu'on organise une surveillance spéciale, comme si elle n'était pas organisée par l'ordonnance de 1846, et sans paraître se douter que c'est aux conseils d'hygiène que cette surveillance est confiée, sous la direction de leur président (le préfet du département), à qui il appartient particulièrement de veiller à l'exécution des lois.

D'autres conseils semblent croire que la législation sur les poisons n'est applicable qu'aux pharmaciens.

Il suffit pour se convaincre du contraire de lire le titre Ier de l'ordonnance du 29 octobre, concernant *le commerce* des substances vénéneuses, ainsi conçu :

« Art. 1er.— Quiconque voudra faire le commerce, d'une ou
« de plusieurs substances comprises dans le tableau annexé à
« la présente ordonnance, sera tenu d'en faire préalablement la
« déclaration devant le maire de la commune, en indiquant
« le lieu où est situé son établissement, etc. »

Lorsqu'il s'agit, non plus de poisons, mais de médicaments, la vente en est régie par l'article 33 de la loi du 21 germinal, ainsi conçu :

« Les épiciers et les droguistes ne pourront vendre aucune
« composition ou préparation pharmaceutique, sous peine de
« cinq cents francs d'amende. »

Comme trop de conseils semblent disposés à le croire, ce ne sont pas les moyens de répression qui manquent, mais il faut savoir les employer à propos et avec fermeté lorsque le eas l'exige.

Art. 14. — « Indépendamment des visites qui doivent être
« faites en vertu de la loi du 21 germinal an XI, les maires ou
« les commissaires de police, assistés, s'il y a lieu, d'un doc-

« teur en médecine désigné par le préfet, s'assureront de l'exé-
« cution des dispositions de la présente ordonnance.

« Ils visiteront, à cet effet, les officines des pharmaciens, les « boutiques et magasins des commerçants et manufacturiers, « vendant ou employant lesdites substances. Ils se feront « représenter les registres mentionnés dans les articles 1er, 3, 4 « et 6, et constateront les contraventions. »

Comme on le voit, il y a deux sortes de visites : 1° celles prescrites par la loi du 21 germinal qui ont lieu exclusivement chez les pharmaciens, épiciers et droguistes, et qui sont faites par les conseils d'hygiène (1);

2° Celles qui sont confiées aux maires ou aux commissaires de police, auxquelles sont assujettis tous les détenteurs, quels qu'ils soient, de substances vénéneuses, commerçants, manufacturiers et autres, et qui ont pour objet de s'assurer que les prescriptions de l'ordonnanec soient bien exécutées. A. B.

(La fin prochainement.)

MORT DE M. GOBLEY.

Nous avons la douleur d'annoncer la mort de notre savant et zélé collaborateur M. Gobley, membre de l'Académie de médecine, trésorier et membre du Conseil d'administration de cette société savante, du Conseil de salubrité de la Seine, de la Société de pharmacie, officier de la Légion d'honneur, etc.

Ses obsèques ont eu lieu le 5 septembre dernier à l'église Saint-Thomas d'Aquin. Plusieurs membres de l'Académie de médecine, du Conseil de salubrité et de la Société de pharmacie, les amis et les parents, assistaient à cette cérémonie funèbre.

Le corps a été inhumé au cimetière du Montparnasse; M. le Dr Delpech, son ami, a prononcé un discours que nous publions ci-après. MM. Blondeau et Perrin ont successivement

(1) Et par les écoles supérieures de pharmacie dans les communes de leur ressort.

pris la parole, l'un, au nom de la Société de pharmacie, l'autre, au nom de la Commission des logements insalubres.

Discours prononcé par M. le Dr Delpech, *au nom de l'Académie de médecine.*

Messieurs, une voix plus autorisée que la mienne devait, au nom de l'Académie de médecine, adresser sur le bord de cette tombe un dernier hommage et un suprême adieu au collègue éminent que nous pleurons. Appelé à l'instant même à remplir cette mission difficile et imprévue, pardonnez-moi si mon insuffisance et mon émotion ne rendent pas cet hommage digne de lui et de nos regrets.

Un membre de l'Académie plus expert dans les recherches de la chimie analytique vous eût plus complétement exposé les travaux de M. Gobley, il eût mieux mis en lumière leur valeur; pour moi, qui fus son ami et le compagnon de sa vie, sans laisser de côté cette part si importante de lui-même, je m'efforcerai surtout de faire revivre à vos yeux l'homme droit, honnête, laborieux, plein de conscience et d'énergie pour le bien, que j'ai suivi pas à pas dans sa carrière.

Il y a quelques jours à peine, il était au milieu de nous, et son image est encore présente à votre souvenir. D'un abord réservé quoique doux et bienveillant, il semblait d'une santé délicate et presque faible; mais sous cette frêle enveloppe vivait une âme fortement trempée, douée d'une volonté persistante et tenace, animée d'une ardeur constante pour le travail, toujours poussée en avant par le sentiment du devoir.

Toute la vie de M. Gobley reflète ces rares qualités morales. Livré bien jeune encore à la pratique de l'art pharmaceutique, il veut élargir son horizon et ajouter au travail de chaque jour des heures consacrées uniquement à la science. Suivant la trace d'illustres prédécesseurs qui ont trouvé dans les études du laboratoire de la pharmacie une initiation à des études plus hautes dans lesquelles ils ont conquis la gloire, entraîné par l'exemple de Robiquet dont il avait été l'élève et qui l'avait choisi pour gendre, il entre de plain-pied dans les recherches les plus difficiles de la chimie organique.

A partir de ce moment, Gobley ne s'est plus arrêté. Travaillant avec suite, avec calme, avec méthode, il a produit un grand nombre de mémoires originaux, de notes, de rapports, de revues, d'articles de dictionnaire. Beaucoup de ses œuvres sont restées enfermées dans les archives des compagnies pour lesquelles elles avaient été écrites. Celles qui ont été publiées pendant une période qui s'étend de 1843 à 1875 sont très-nombreuses encore. Les mémoires qui en forment la majeure partie sont en général courts, substantiels, ils résument nettement, sans phrases inutiles, des recherches souvent longues et patientes; on y sent le travail du savant uniquement préoccupé du but qu'il veut atteindre et qui y marche sûrement sans se laisser distraire par des points de vue de second ordre. Parfois une considération générale, née des entrailles mêmes du sujet, montre que cet esprit si préoccupé des détails de l'analyse savait les comprendre et les classer dans le cadre d'une large synthèse.

Il me serait impossible d'indiquer même les titres de ces travaux, dont toute une longue série appartient d'ailleurs à la pharmacie pure. Je vous rappellerai seulement, messieurs, l'étude des principes immédiats du Faham, de la Vanille, de la Torquette, du Kawa, un important mémoire sur la présence de l'arsenic dans les eaux minérales en collaboration avec M. le professeur Chevallier qui fut pour Gobley un ami de toute la vie, les recherches physiologiques sur l'urée avec notre savant collègue M. Poggiale, des recherches chimiques sur les champignons vénéneux dont la première partie seule a été publiée.

Mais je dois insister plus particulièrement sur tout un groupe de publications qui présentent au point de vue de la chimie physiologique une grande importance. Ce sont celles qui ont trait à la composition chimique de l'œuf des oiseaux et des poissons, de la laitance de carpe, des matières grasses du sang veineux de l'homme, de celles de la bile et du cerveau.

Les études chimiques sur le cerveau de l'homme doivent être placées au premier rang.

Déjà d'habiles observateurs, et en dernier lieu l'un des chimistes les plus éminents de notre époque, avaient analysé la matière grasse cérébrale. Entré à leur suite dans cette étude,

Gobley modifia profondément les opinions admises jusqu'à lui. Les résultats auxquels il parvint font aujourd'hui autorité dans la science, et ils sont adoptés et professés par les juges les plus compétents.

Un fait capital résulte de l'examen des mémoires que je viens d'énumérer : c'est que, dans les différents points des organismes variés où elle se rencontre, la matière grasse phosphorée affecte une composition identique, soit qu'on la recherche dans les œufs, dans la laitance, dans le sang veineux ou dans le cerveau, et cette loi féconde en déductions physiologiques est un des plus beaux titres scientifiques de Gobley.

Ce qui caractérise d'ailleurs tous ses travaux, c'est le soin scrupuleux avec lequel ils ont été faits. Plein de respect pour lui-même et pour la science, il ne s'exposait jamais à annoncer un résultat contestable. Il n'a jamais rien affirmé qu'il ne l'eût vu et revu à plusieurs reprises. Aussi ses opinions garderontelles pour l'avenir une légitime autorité.

Cette conscience qu'il mettait dans ses recherches, Gobley l'apportait dans tous les actes de sa vie. Professeur agrégé à l'École de pharmacie, membre de l'Académie de médecine, de la Société de pharmacie, du conseil d'hygiène publique et de salubrité, de la commission des logements insalubres, il remplissait avec une rigoureuse exactitude les obligations multipliées que ces positions diverses lui imposaient. Il ne les avait pas recherchées pour s'en faire de vains titres. S'il avait tenu à honneur de les obtenir du suffrage de ses devanciers et de ses émules, il les honorait à son tour par le zèle et le talent avec lesquels il en remplissait les devoirs.

Chargé, comme trésorier et comme membre du conseil, des intérêts de l'Académie de médecine, il les gérait avec cette sagesse et cette régularité qui le distinguaient en toutes choses; il en avait fait son œuvre personnelle, et il les entourait d'une sollicitude de tous les instants.

D'ailleurs il se montrait le même dans toutes les compagnies auxquelles il appartenait. Toujours présent à sa place dès l'ouverture des séances et ne la quittant que lorsqu'elles étaient terminées, ne faisant jamais attendre un rapport, s'intéressant à toutes les questions, il apportait dans la discussion cette net-

teté judicieuse, ce bon sens éclairé et fin, ce calme de bon goût, qui étaient dans sa nature.

Tel il se montrait dans ses fonctions publiques, tel il était dans sa famille et dans sa vie intime.

Dévoué à ses amis, bienveillant sans banalité, modéré sans faiblesse, il manifestait son affection et son dévouement plus par ses actions que par ses paroles. On trouvait auprès de lui l'appréciation juste des circonstances difficiles et un conseil sûr pour les traverser.

Partagé entre tant d'occupations diverses, il savait cependant leur dérober un temps précieux qu'il consacrait au soulagement de la misère.

Charitable sans ostentation et sans bruit, il fut pendant de longues années administrateur, puis vice-président de l'un des bureaux de bienfaisance de Paris.

Tendrement attaché à sa famille, à son intérieur où il vivait avec la simplicité d'un sage, il avait assuré par des choix réfléchis le bonheur de ses enfants, et il semblait qu'il eût préparé pour un long avenir, qui cependant devait bientôt lui manquer, la certitude de cette félicité sereine qui était l'appétit même de son esprit et de son cœur.

Mais que sont les prévisions humaines, et qui de nous peut se flatter d'avoir, à force de sagesse, conjuré le malheur toujours prêt à nous atteindre !

Avant même qu'il eût quitté la vie, une catastrophe épouvantable, et qu'il n'a pas connue (1), venait changer en deuil les joies si douces et si pures qui rayonnaient autour de lui.

La Providence, dont les voies sont cachées et qui le rappelait à elle, lui a du moins fait trouver dans la mort un refuge contre la douleur terrible que sa veuve désolée, frappée à la fois dans sa tendresse d'épouse et de mère, porte péniblement accablée sous le poids d'une double infortune.

Telle fut, messieurs, la vie laborieuse et utile de M. Gobley, telles furent ses vertus fortes et paisibles auxquelles j'aurais

(1) Pendant que M. Gobley était malade à Bagnères-de-Luchon, son gendre, M. Achille Duval, qui était accouru près de lui, tomba dans le torrent du Lys et fut entraîné dans le gouffre de Bonneou, où il périt.

voulu donner un relief que vos souvenirs et vos regrets eussent exigé de moi, et que je me sens incapable de mettre à la hauteur de vos sentiments et des miens. Mais il était du moins necessaire de présenter comme un exemple, au nom de l'Académie de médccine, à ceux qui entrent dans la carrière scientifique cette existence si pleine et si digne de l'un de ses membres le plus hautement estimés. Qu'ils admirent cette lutte de l'intelligence et de la volonté contre une nature physique qui semblait ne pas devoir supporter un travail si multiple et si assidu. Qu'ils apprennent, en voyant les regrets et la reconnaissance qui entourent la tombe d'un honnête homme, que ce n'est pas seulement au milieu du bruit et des agitations fiévreuses que se conquiert l'estime du monde et qu'il sait en réserver une large part pour le talent modeste, pour les services rendus, pour l'élévation de l'esprit et pour la droiture du cœur.

BIBLIOGRAPHIE.

Lettres historiques sur la chimie adressées à M. le professeur Courty, par M. le professeur BÉCHAMP. 1 vol. in-8° de 621 pages, chez M. G. Masson, libraire, rue Hautefeuille, n° 10.

Ce livre est dédié « à l'illustre et vénérée mémoire de Lavoisier, indignement outragée par les chimistes allemands Kolbe, Liebig et Volhard ». En effet, ces chimistes ont osé dire que « Lavoisier n'a découvert aucun corps, pas même l'oxygène, qui fait la base de tout son système, que la puissance d'induction de ce chimiste est nulle, qu'il s'est approprié toute une série de découvertes appartenant à d'autres, et enfin que les mérites de Liebig, dans toutes les parties de la chimie, sont plus grands peut-être que ceux de tous les chimistes français réunis ensemble ».

Notre éminent collaborateur, M. le professeur Béchamp, a flétri dans un noble langage ces accusations indignes. Lavoisier, dit-il, est un des vrais grands hommes qui honorent l'hu-

manité par l'éclat de leur génie et par leur caractère ; avec M. Dumas il répète « qu'il vécut comme un sage et mourut comme un martyr, après avoir rempli de sa gloire et de ses bienfaits le monde civilisé ».

M. Béchamp traite dans les huit premières lettres des travaux de Lavoisier, des conséquences de la découverte de l'oxygène et de la théorie de ce grand chimiste, de la nomenclature chimique, de l'analyse et de la synthèse. La neuvième lettre est consacrée à l'eau et à son rôle immense dans la nature, la dixième, à la théorie des sels, la onzième, aux alcools, la douzième, aux corps gras et la treizième, aux grandes découvertes chimiques de ce siècle.

Le progrès scientifique en France et en Allemagne, les théories des amides, des substitutions et des éthers sont exposées dans les huit dernières lettres.

Ces lettres sont écrites avec un grand talent et une conviction profonde, et quand on les a lues on est bien obligé de reconnaître avec MM. Dumas, Wurtz et Béchamp que « la chimie est une science française, qu'elle fut constituée par Lavoisier, d'immortelle mémoire ». P.

Établissements insalubres, incommodes et dangereux; par M. Bunel, ingénieur civil. 1 vol. in-8° de 499 pages, chez MM. Berthoud frères.

L'auteur a exposé dans ce livre la législation, les inconvénients de ces établissements et les conditions d'autorisation ordinairement proposées par les conseils d'hygiène et de salubrité. Il sera utilement consulté par les membres de ces conseils et par tous ceux qui s'intéressent aux questions de salubrité.

De la coloration artificielle des vins et des moyens de reconnaître la fraude; par M. Ed. J. Arm. Gautier, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 1876. In-8° de 47 pages. Prix : 1 fr. 50. Chez MM. J. B. Baillière et fils, rue Hautefeuille, 19.

C'est une étude faite avec beaucoup de soin et d'une utilité incontestable. Nous en publierons un extrait prochainement.

Étude sur les principaux produits résineux de la famille des conifères, par M. HERLANT, pharmacien, professeur agrégé à l'Université de Bruxelles. — 1876, in 8° de 82 pages. Prix: : 3 francs. — A Bruxelles, chez M. Manceaux, éditeur, et à Paris, chez MM. Delahaye et C°.

Dans ce travail, l'auteur a particulièrement étudié la synonymie, l'origine et les caractères extérieurs de ces substances.

VARIÉTÉS.

L'association française pour l'avancement des sciences s'est réunie à Clermont-Ferrand, le 19 août dernier.

Dans la séance d'ouverture, on a entendu un discours de M. Dumas, président, un autre discours de M. Moinier, maire de la ville, et un rapport de M. Georges Masson sur la situation financière de l'association. Nous rendrons compte des travaux présentés au Congrès.

Nous regrettons de ne pouvoir reproduire que les passages suivants du beau discours de M. Dumas :

« A chaque instant, sous toutes les formes, la science s'occupe de vous. C'est elle qui a construit ces chemins de fer qui nous ont réunis ; c'est elle qui transporte ces dépêches télégraphiques que vous recevez. La vapeur a broyé le grain et séparé la farine qui produit notre pain ; elle a cardé, filé, tissé, teint et lustré le coton, le lin, la soie ou la laine dont vos vêtements sont formés. La poudre de guerre, mélange dû au hasard, avait changé la face du monde ; le nitrate de méthylène, le coton-poudre, les picrates, la dynamite et tant d'autres combinaisons fulminantes dues à la science seront les agents d'une nouvelle évolution sociale...

« Ce serait donc en vain que vous diriez : Je ne m'occupe pas de la science ; elle aurait le droit de vous répondre : Au moment même de votre naissance, j'avais tissé les langes qui vous ont reçu ; pendant votre vie, je n'ai pas été un seul instant étrangère aux actes de votre existence ; après votre mort, c'est

encore en mon nom qu'on veut présider à la destruction ou à la conservation de votre dépouille mortelle. La science vous suit partout; respirer, c'est de la chimie; marcher, c'est de la mécanique; à tous les moments, sans y penser, nous en faisons tous; qu'on le veuille ou non, il faut accepter la science pour compagne, la posséder ou en être possédé; si vous ignorez, vous êtes son esclave; si vous savez, elle vous obéit.

« L'avenir appartient à la science. Malheur aux peuples qui fermeraient les yeux sur cette vérité! Ces sublimes esprits absorbés dans la contemplation désintéressée de l'univers, les Galilée, les Képler, les Laplace, les Lavoisier, ont ouvert aux hommes des sources intarissables de richesses : ils ont donné aux pouvoirs de l'État l'instrument souverain et universel de la force; ils ont doté le plus humble des citoyens du privilége de monter aux premiers rangs, sans autre capital que le travail et l'étude; en créant la science moderne, ils ont livré un vaste et libre domaine à toutes les activités; ils ont découvert un nouveau monde, inépuisable dans sa fertilité. »

Le Congrès pharmaceutique s'est également réuni à Clermont-Ferrand le 19 août dernier.

M. Aubergier a été proclamé président d'honneur.

Ont été nommés : M. Perrens, président; MM. Duroziez et Vidal, vice-présidents; M. Gonod, secrétaire général; MM. Crinon et Huguet, secrétaires adjoints.

Le Congrès a confié l'organisation de l'association générale au conseil de la Société de prévoyance de la Seine. Il a couronné les mémoires suivants :

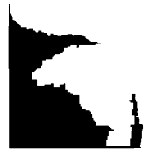
Structure anatomique des quinquinas, par M. COLLIN.

Étude sur le Colophyllum inophyllum, par MM. HECKEL et SCHLAGDENHAUFFEN.

Coup d'œil sur les poisons et les sciences occultes, par M. GILBERT.

Des remercîments sont adressés à M. Benoît pour son travail *Sur l'analyse des urines*.

MM. Bastide, Dupuy, Schlagdenhauffen et Oberlin, Limousin et Digne ont envoyé au Congrès des ouvrages imprimés.



Il existe en France 2,121 pharmaciens de 1re classe et 4,089 de 2e classe, soit, au total, 6,210 pharmaciens. En 1866, on ne comptait que 5,803 pharmaciens. Le département de la Seine renferme 495 pharmaciens de 1re classe et 325 de 2e classe. Il y a donc en France, en moyenne, une pharmacie pour une population de 6,000 habitants.

M. Boussingault, membre de l'Institut, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, est nommé grand officier de la Légion d'honneur.

M. Tardieu, membre de l'Académie de médecine, est nommé commandeur de la Légion d'honneur.

Académie de médecine. — Dans sa séance du 19 septembre, l'Académie de médeéine a élu M. Poggiale trésorier, membre du Conseil d'administration, en remplacement de M. Gobley.

Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Lille. — M. Garreau est nommé professeur de chimie minérale.

Conservation des viandes fraîches par le froid. Départ du navire à vapeur *le Frigorifique.* — Nous avons publié dans ce recueil (t. XIX, p. 389) un rapport de M. Poggiale présenté au conseil de salubrité de la Seine sur la conservation des viandes fraîches par le froid. D'après les expériences faites à l'usine frigorifique d'Auteuil, que M. Poggiale avait suivies, ce conseil adopta les deux conclusions suivantes :

1° Les viandes se conservent parfaitement par le froid; 2° le projet de M. Tellier de transporter en France des quantités considérables de viande fraîche est sans doute réalisable, mais il présente des difficultés sérieuses que le conseil n'a pas à examiner. M. Bouley a constaté les mêmes résultats dans un autre rapport présenté depuis, à l'Académie des sciences.

Une pareille entreprise exigeait des capitaux considérables, mais, grâce à l'activité de M. Tellier et à la confiance qu'il a su inspirer, une association s'est formée pour cette grande expérience scientifique. Le navire à vapeur *le Frigorifique* a été inauguré le 23 août à Rouen, et il va chercher à la Plata ou

au Texas un chargement de viande fraîche conservée par le froid pour la ramener en France.

Le Frigorifique est un navire à hélice de 300 chevaux et d'un jaugeage de 700 tonneaux. Il comprend trois parties : 1° au milieu, sont installées d'excellentes machines à vapeur; 2° en arrière, les appareils frigorifiques; 3° en avant, les bœufs et les moutons seront suspendus à des supports en fer. Ce navire a 63 mètres de longueur et 9 mètres de largeur. Des dispositions ingénieuses ont été prises pour isoler les appareils frigorifiques et les viandes de la chambre chaude des chaudières marines.

On sait que le procédé de M. Tellier repose sur l'évaporation et la condensation de l'*éther méthylique*. Les appareils qu'il emploie ont été décrits dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, t: XIX, p. 391. P.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Présence dans la bière d'un alcaloïde semblable à la colchicine; par M. Dannenberg (1). — La recherche judiciaire de la colchicine dans une bière a amené M. Dannenberg à en extraire une substance qui a la plus grande ressemblance avec la colchicine.

Six litres de cette bière ont été réduits par une évaporation douce à deux litres; au commencement de l'évaporation on a rendu le liquide légèrement alcalin par une addition de carbonate de soude, à la fin de l'évaporation on l'a acidulé légèrement à l'aide d'un peu d'acide tartrique. Les liqueurs brunes refroidies ont été additionnées d'acétate basique de plomb; on a filtré et enlevé l'excès de plomb des liquides par le phosphate de soude. La liqueur jaune a été concentrée jusqu'à consistance d'extrait. Cet extrait a été broyé avec trois fois son poids d'alcool absolu, qui en a séparé une masse épaisse, que l'on a épuisée à son tour par l'alcool. Les liquides alcooliques distil-

(1) *Archiv der Pharmacie*, mai 1876, p. 411.

lés laissent des extraits concentrés que l'on reprend jusqu'à quatre fois par l'alcool absolu; le dernier extrait concentré au bain-marie est fragile après refroidissement et presque friable; sa solution aqueuse a une réaction acide. Pour faire réagir le chloroforme, tout l'extrait alcoolique fut dissous dans une quantité d'eau suffisante pour le rendre liquide et la solution fut agitée à trois reprises avec un poids de chloroforme triple du sien. Le résidu de l'évaporation du chloroforme, desséché au bain-marie dans une capsule de porcelaine, était d'un brun clair, visqueux, soluble dans l'eau, faiblement acide. Le passage de la colchicine dans l'éther par simple agitation de sa solution aqueuse acidulée avec de l'éther est caractéristique de cette substance.

Pour vérifier ce caractère, l'extrait acide fut donc à cinq ou six reprises agité avec de l'éther, bien que ce liquide enlève la colchicine moins énergiquement que le chloroforme.

L'extrait éthéré possède une saveur amère, il n'offre pas de cristaux visibles à la loupe; il donne avec l'acide tannique, la solution d'iode, le chlorure de platine, le chlorure d'or, l'acide phosphomolybdique et l'iodure de mercure et de potassium les mêmes réactions que la colchicine. L'acide azotique dissout le résidu et le colore en jaune sale, mais une addition d'acide sulfurique concentré à ce mélange, au lieu de donner une coloration bleue comme avec la colchicine, produit une coloration rouge rosé ou rouge violacé; les conditions précises de cette réaction ne sont pas encore déterminées. L'acide azotique concentré (D = 1,48) colore cette substance en rouge violet, au lieu du bleu ou du bleu violet que donne la colchicine. Les vapeurs azotiques suffisent à produire une belle coloration rose tendre.

Cette substance se comporte vis-à-vis de l'alcool, de l'éther et du chloroforme comme la colchicine; l'éther l'enlève bien moins facilement que le chloroforme à sa solution aqueuse acide.

Même sujet; par M. H. van Geldern (1). — M. van Geldern,

(1) *Archiv der Pharmacie*, juillet 1876, p. 32.

pharmacien militaire hollandais, avait déjà signalé, en 1874, la présence dans la bière d'une substance qui lui parut être la colchicine. Plus tard, l'étude de diverses sortes de houblon lui permit d'en isoler une matière jaune donnant également les mêmes réactions que la colchicine, mais non précipitable par l'acide tannique et la solution d'iode. Tandis que la colchicine tue les lapins, la matière jaune du houblon n'est pas toxique. La façon dont l'acide azotique se comporte vis-à-vis de cette matière jaune n'est pas constante, ce qui semble indiquer un produit impur.

Sur la recherche de l'arsenic; par M. E. W. Davy (1). — Pour obtenir l'hydrogène arsénié et le caractériser, M. Davy substitue au zinc et à l'acide sulfurique un amalgame de sodium contenant 1/8 ou 1/10 de ce métal. Il prépare cet amalgame en introduisant peu à peu des petits fragments de sodium dans un tube de verre contenant du mercure et doucement chauffé sur une lampe; il faut se garder de chauffer la partie libre du tube, pour éviter l'inflammation dangereuse du sodium.

Le liquide suspect est introduit dans une éprouvette de verre; on y projette un fragment d'amalgame de la grosseur d'un grain de blé, et l'on ferme aussitôt l'éprouvette avec une plaque de verre portant sur sa face inférieure un disque de papier blanc à filtrer, préalablement imprégné d'une goutte d'une solution d'azotate d'argent.

Si le liquide essayé est arsenical, le papier se colore en brun ou en noir dans les points touchés par la solution d'argent. Celle-ci contient 1gr,3 d'azotate d'argent par 31 grammes d'eau distillée et deux gouttes d'acide azotique.

L'hydrogène antimonié, l'hydrogène sulfuré produisent sur le papier argentifère les mêmes colorations noires que l'hydrogène arsénié. Pour distinguer la nature de la tache produite, l'auteur plonge le papier dans du sulfhydrate d'ammoniaque, lequel dissout les sulfures d'arsenic et d'antimoine, puis il le lave à l'eau distillée et évapore à siccité la solution de sulfhy-

(1) *American Chemist*, février 1876, p. 305.

drate d'ammoniaque. Le résidu de sulfure jaune est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique s'il est arsenical et très-soluble dans ce réactif s'il est antimonial. Le sulfure d'argent n'est pas soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Sur la présence du tellure dans le bismuth; par M. G. BROWNEN (1). — Le tellure existe fréquemment dans la nature à l'état de combinaison avec le bismuth (bornine, tétradymite, talpalpite). Un échantillon d'azotate de bismuth préparé avec un bismuth tellurifère exhalait une odeur fétide rappelant celle de l'oignon, qui fit tout d'abord songer à l'arsenic. Pour s'assurer de la cause de ce fait, le nitrate de bismuth fut mis en pâte avec une solution de potasse caustique, le mélange fut porté à l'ébullition, puis desséché, mélangé avec du charbon et finalement réduit par une température élevée. La scorie reprise par l'eau donna une solution dans laquelle on versa une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque; après filtration, l'acide acétique produisit un précipité brun de sulfure de tellure au lieu du sulfure jaune d'arsenic que l'on prévoyait. En faisant bouillir le tellurite de potassium avec du sucre de raisin (Stolba) on a obtenu du tellure métallique. — L'odeur désagréable de ce nitrate de bismuth n'aurait-elle pas eu pour cause la présence du sélénium? Le grillage des composés sélénifères donne de l'acide sélénieux à odeur de rave ou de chou pourri.

C. MÉHU.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Quinicine et cinchonicine; par M. O. HESSE. — *Quinicine; sa préparation et ses relations chimiques avec la*

---

(1) *Pharmaceutical Journal*, 15 janvier 1876.

cinchonicine (1). Le bisulfate de quinine convient à la préparation de la quinicine. Il perd son eau de cristallisation à 100° C. sans fondre et constitue alors une poudre anhydre, fusible vers 135° C. qui se convertit, sans changer de poids, en bisulfate de quinicine. Le bisulfate de quinidine, dans les mêmes conditions, se transforme également en bisulfate de quinicine.

Pour purifier la quinicine brute en masse d'un beau jaune, on la dissout dans une petite quantité d'eau dont on élève un peu la température, et on la neutralise par de l'ammoniaque. Au bout de deux ou trois jours, si la solution est suffisamment concentrée, on obtient une masse presque solide de sulfate de quinicine cristallisé. On sépare l'eau mère des cristaux à l'aide d'une presse, et l'on fait cristalliser de nouveau le sulfate de quinicine dans le chloroforme alcoolisé. Il vaut mieux encore précipiter la quinicine par l'ammoniaque, la dissoudre dans l'éther, puis la traiter par l'acide oxalique. En neutralisant avec soin par de l'ammoniaque l'oxalate produit, et prenant garde surtout d'employer un excès d'acide oxalique, on obtient de l'oxalate de quinicine cristallisé parfaitement neutre. On sépare ce sel de ses eaux mères, on le fait dessécher, puis on le fait cristalliser de nouveau, d'abord dans le chloroforme, enfin dans l'alcool à 97 p. 100 en volume. L'oxalate de quinicine ainsi purifié est précipité par la soude caustique ; l'alcaloïde extrait par l'éther donne une solution incolore qu'on laisse évaporer sur le dessiccateur ; l'alcaloïde apparaît alors comme une masse amorphe d'une teinte jaune faible, qui retient assez énergiquement les dernières portions d'eau et d'éther. Quand son poids est devenu constant, on la place dans un vide partiel (pression $0^m,43$) à la température de 62° C.; elle perd encore un et demi environ de son poids, en prenant une teinte rouge faible sur certains points.

Dans cet état, on a pu chauffer la quinicine à 140° C., sans qu'elle eût à subir une nouvelle perte de poids; donc l'alcaloïde chauffé à 62° C. ne contient plus d'eau. L'analyse élémentaire

(1) *Pharmaceutical Journal*, déc. 1875, d'après *Annalen der Chemie und Pharmacie*, vol. CLXXVIII, p. 244.

du produit desséché à 62° C. conduit à la formule $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}$, et non pas à un hydrate, comme l'avait admis M. Howard, ou à un dérivé par perte d'eau d'après M. Herapath (1).

A basse température la quinicine est dure; à la température ordinaire elle s'amollit; vers 62° C. elle fond et prend peu à peu une coloration rouge brun; la coloration brune se manifeste très-rapidement vers 100° C. sans qu'il y ait le moindre changement de poids. A 130 ou 140° C. la quinicine se transforme en un produit qui ressemble à la quinoïdine et en une matière rouge qui a la plupart des propriétés de la quinicine, mais dont il est beaucoup plus difficile d'obtenir de l'oxalate de quinicine cristallisé.

La solution alcoolique de quinicine a une saveur amère et une réaction alcaline; elle absorbe assez facilement l'acide carbonique de l'air. L'action successive du chlore et de l'ammoniaque la colore en vert comme les solutions de quinine et de quinidine, mais la coloration est moins intense. La quinicine diffère surtout de ces deux bases, car, dissoute dans de l'acide chlorhydrique faible, elle est précipitée par la liqueur de Labarraque ou la solution de chlorure de chaux. Si la solution de quinicine est trop acide, le précipité blanc amorphe n'apparaît qu'après qu'une portion de l'acide a été neutralisée. L'ammoniaque donne au précipité une couleur jaune vert. Cette réaction peut également se produire avec une solution nitrique, si l'on n'a pas élevé sa température; si, au contraire, la quinicine est chauffée dans l'acide azotique, il y a dégagement de vapeurs rouges, et la solution refroidie donne par le chlorure de chaux un précipité que l'ammoniaque colore en brun. La solution sulfurique de quinicine est jaune et non fluorescente, ce que M. Howard avait déjà signalé.

La quinicine se dissout aisément dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, beaucoup moins dans l'eau; aussi l'addition de l'ammoniaque à la solution d'un sel de quinicine précipite au fond du vase l'alcaloïde sous la forme d'un liquide huileux. Mais la précipitation n'est pas complète, à cause de l'action dis-

(1) *Journal für praktische Chemie*, vol. LXXIV, p. 415.

solvante du sel ammoniacal; aussi, pour séparer tout l'alcaloïde, faut-il faire agir l'éther sur cette liqueur.

. La plupart des sels de quinicine sont cristallisables et colorés en jaune ou en rouge.

Le *bisulfate de quinicine* cristallise en prismes jaunes disposés en étoiles, extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sulfate neutre de quinicine*, cristallisé dans l'alcool à 97 p. 100, est en prismes déliés de couleur rouge faible, qui se transforment à l'air en une masse dont la poudre est légèrement rosée. L'eau le dissout aisément; il en est de même de l'alcool bouillant qui le dépose en se refroidissant. Le chloroforme pur le dissout peu; le chloroforme mélangé à l'alcool en est un bon dissolvant. Le soluté aqueux n'est pas précipitable par le tartrate de potasse et de soude.

Le sulfate cristallisé obtenu d'un mélange d'alcool et de chloroforme renferme une proportion d'eau considérable, qu'il perd rapidement à l'air. Un sel peu effleuri contenait 15,33 p, 100 d'eau. Il est probable que le sel non effleuri renferme 16,18 p. 100 d'eau et peut être représenté par 2 $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}$, $SH^{2}O^{8}$ + $3H^{2}O^{2}$.

L'*oxalate neutre de quinicine* forme des petits prismes blancs qui se séparent d'une solution bouillante dans le chloroforme, ou de longues aiguilles légèrement colorées en jaune s'il se dépose d'une solution alcoolique bouillante. L'eau bouillante le dissout aisément, mais l'eau à 16° C. n'en dissout plus que $\frac{1}{157}$ de son poids.

Le chloroforme pur le dissout bien à l'ébullition et le dépose en refroidissant. Un mélange de deux volumes de chloroforme et d'un volume d'alcool à 97 p. 100 en volume le dissout bien à froid. Vers 95° C. il se prend en masse et perd son eau de cristallisation; à 149° C. il fond en un liquide d'un jaune brun qui prend une coloration de plus en plus brunâtre. Cristallisé dans l'eau, l'alcool ou le chloroforme, il a constamment la même composition $2C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}$, $C^{4}H^{2}O^{8}+9H^{2}O^{2}$. La dessiccation sur l'acide sulfurique enlève 7HO, les deux derniers disparaissent à 100° C., ce qui concorde avec les expériences de M. Howard.

L'iodhydrate de quinicine, obtenu en mélangeant une solution d'iodure de potassium avec une solution aqueuse bouillante d'oxalate de quinicine, est en aiguilles jaunes déliées, assez solubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, fusibles, vers 100° C., en une masse d'un jaune brun. Pur, ce sel correspond à la formule $C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}$, HI, $H^{2}O^{2}$.

M. O. Hesse a examiné le sulfocyanate de quinicine, le chlorhydrate de quinicine et de mercure, le chlorhydrate de quinicine et de platine, le chlorhydrate de quinicine et d'or.

Cinchonicine. — La cinchonicine s'obtient de la même façon que la quinicine. Le bisulfate de cinchonine, d'abord bien desséché à 100° C., a été maintenu fondu pendant une heure à une température de 130° C. Sa transformation en bisulfate de cinchonicine s'effectue sans changement de poids. La masse dissoute dans l'eau bouillante, sursaturée par l'ammoniaque, est agitée avec de l'éther. La solution éthérée laisse un résidu de cinchonicine brute que l'on transforme en oxalate. A son tour, l'oxalate de cinchonicine est purifié par plusieurs cristallisations dans le chloroforme bouillant et dans l'eau. Pour en isoler la cinchonicine pure, on traite l'oxalate par la chaux ou la soude caustique et l'on dissout le précipité en l'agitant avec de l'éther sec. En s'évaporant, ce liquide abandonne de la cinchonicine amorphe légèrement colorée en jaune. Bien desséchée dans le vide partiel à la température de 62° C., la cinchonicine ne perd plus de son poids si on la chauffe ensuite à 110° C. Elle renferme 77,88 de carbone et 7,73 d'hydrogène; ces chiffres indiquent un alcaloïde non hydraté de même composition que la cinchonine et la cinchonidine.

La cinchonicine est une substance visqueuse, légèrement colorée en jaune, qui donne des fils incolores. Elle se liquéfie aisément à la température de 50° C., prend une couleur brune vers 80° C. et finalement se transforme, vers 100° C., en une substance brun foncé qui ressemble à la quinoïdine; en refroidissant elle reste molle. Elle se dissout bien dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acétone et le benzol. Sa solution alcoolique est très-amère; elle possède une réaction alcaline assez forte, que les acides neutralisent exactement. Ses sels sont gé-

néralement colorés en jaune, surtout si on les abandonne à l'air; son oxalate pur en solution acide peut fournir une solution incolore.

Le chlore et l'ammoniaque ne colorent pas sa dissolution. La solution de chlorure de chaux et la liqueur de Labarraque donnent dans les solutions de cinchonicine dans l'acide chlorhydrique un précipité floconneux, résineux, que l'ammoniaque ne colore pas; les mêmes réactifs ne produisent aucun précipité dans les solutions faiblement acides de cinchonine et de cinchonidine. Chauffée avec de l'acide azotique, la cinchonicine dégage immédiatement d'abondantes vapeurs rutilantes. Dissoute dans l'acide sulfurique, la cinchonicine réduit la solution de permanganate de potasse plus rapidement que la cinchonine: il se forme une substance résineuse distincte de la cinchonétine et soluble dans les acides. La cinchonicine n'est pas modifiée sensiblement quand on la fait bouillir pendant longtemps avec de l'acide sulfurique étendu de quatre fois son volume d'eau.

La cinchonicine se dissout plus aisément dans l'eau que la quinicine. La soude caustique précipite complétement la cinchonicine de ses solutions; avec l'ammoniaque, le précipité est plus incomplet, car le sel ammoniacal, comme dans le cas de la quinicine, augmente considérablement la solubilité de la cinchonicine.

L'*oxalate neutre de cinchonicine* peut cristalliser dans l'eau et le chloroforme en prismes extrêmement déliés, souvent entrelacés, très-solubles dans l'alcool, le chloroforme bouillant et l'eau bouillante, moins aisément dans le chloroforme froid, et seulement dans 80 parties d'eau à la température de 16° C. Son meilleur dissolvant est un mélange de chloroforme et d'alcool. A 100° C. il perd son eau de cristallisation sans se colorer ni fondre. Son analyse indique la formule $2C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2}, C^{4}H^{2}O^{8}+4H^{2}O^{2}$. M. Howard lui attribuait 7 équiv. d'eau, ce que M. de Vrij a reconnu erroné.

L'*iodhydrate de cinchonicine* a été obtenu en mélangeant une solution d'iodure de potassium à une solution aqueuse d'oxalate de cinchonicine. C'est une poudre cristalline blanche qui passe

au jaune, formée de prismes courts et épais, peu solubles dans l'eau froide, mais assez solubles dans l'eau bouillante; la solution d'iodure de potassium dissout à peine ce sel. L'iodhydrate de cinchoniciue est anhydre; sa formule = $C^{40}H^{24}AzO^{2},HI$.

M. Hesse a également étudié le sulfocyanate de cinchonicine, une combinaison de chlorhydrate de cinchonicine et de bichlorure de mercure, une combinaison du chlorhydrate de cinchonicine avec le chlorure d'or ou le chlorure de platine, enfin l'astion de la lumière polarisée sur les principaux de ces composés de quinicine et de cinchonicine. C. Méhu.

Action de l'iodure d'allyle et du zinc sur l'éther oxalique, par MM. Paternò et Spica (1). — Si l'on ajoute 1 molécule d'oxalate d'éthyle à 4 molécules d'iodure d'allyle et à du zinc granulé, et si l'on chauffe ce mélange à une douce température, il s'établit une réaction énergique qu'il importe de modérer en refroidissant le ballon qui contient le mélange. On distille le produit de cette réaction, après l'avoir décomposé avec de l'eau, et l'on obtient ainsi une huile pesante dont on extrait par des distillations fractionnées de l'iodure d'allyle inaltéré et une nouvelle substance qui bout à 207°-209° et qui constitue l'éther éthylique de l'acide diallyleoxalique $C^{20}H^{16}O^{6}$.

En saponifiant cet éther, on peut obtenir l'acide diallyleoxalique, et en le traitant par le trichlorure de phosphore, comme l'ont fait MM. Frankland et Duppa, dans l'espoir de produire un acide $C^{16}H^{10}O^{4}$, on a obtenu un liquide qui commence à bouillir au-dessous de 220° et qui distille jusqu'à 360°.

Les auteurs se proposent de continuer cette étude.

Procédé pour reconnaître des traces d'acide phosphorique dans les recherches de médecine légale; par M. Selmi (2). — Le procédé de M. Selmi consiste à prendre

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1876, p. 34.
(2) *Gazzetta chimica italiana*, 1876, p. 38.

le liquide provenant de la condensation de la vapeur aqueuse que l'on recueille avec l'appareil de Mitscherlich pour la recherche du phosphore, ou tout autre liquide dans lequel on soupçonne l'existence de l'acide phosphorique. On l'évapore jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes, et l'on y plonge un fil de platine courbé sous forme d'anneau, que l'on porte, après l'avoir desséché, au centre de la flamme de l'hydrogène parfaitement incolore. La chambre doit être obscure. Une couleur verte se manifeste particulièrement dans la partie intérieure de la flamme.

Il importe de s'assurer que l'acide phosphorique ne contient pas de soude. Divers phosphates terreux ou métalliques donnent la même réaction.

Suivant l'auteur, ce procédé est plus exact que la réaction par le molybdate d'ammoniaque.

Sur le cyanure d'acétyle; par M. Fileti (1). — M. Fileti a préparé le cyanure d'acétyle d'après les indications de M. Huebner; il a chauffé, pendant quatre ou cinq heures, à 100°, un équivalent de chlorure d'acétyle et un équivalent de cyanure d'argent sec, il a introduit ensuite le tout dans un ballon au bain d'huile, puis il a soumis le liquide obtenu à des distillations fractionnées. On a séparé ainsi une première portion qui ne contenait qu'une petite quantité de chlorure d'acétyle, une seconde portion renfermant le cyanure qui bout à 93°, enfin un liquide bouillant au-dessus de 200°.

La portion contenant le chlorure d'acétyle fut déposée dans un verre de montre et évaporée à la température ordinaire. Elle laissa un résidu composé d'une substance parfaitement blanche, cristallisée, soluble dans l'alcool, fusible à 120°, et dégageant de l'ammoniaque en présence d'une solution de potasse à la température de l'ébullition. Cette substance se trouve également dans le résidu du ballon servant à la distillation et souvent aussi dans le tube réfrigérant. Le liquide bouillant

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1875, p. 391.

au-dessus de 200° doit en contenir une quantité considérable, mais l'auteur n'a pu la séparer de ce liquide. Ce produit est-il un polymère du cyanure d'acétyle? Cette question ne pourra être résolue que par de nouvelles expériences. POGGIALE.

Sur l'ammonium; par M. E. Kern (1). — M. Weil ayant fait réagir dans des tubes scellés du gaz ammoniac sec sur un mélange de potassium et de chlorure d'ammonium, a observé la formation d'un liquide bleu qui, dès que la pression existant dans les tubes vient à diminuer par suite de leur ouverture, se détruit en donnant un mélange d'ammoniaque et d'hydrogène. M. Weil considère ce liquide bleu comme de l'ammonium isolé. M. Kern a répété ces expériences. Pour lui, le liquide bleu en question est un mélange formé en grande proportion par de l'amidure de potassium AzH^2K dont il représente la formation par la relation suivante :

$$AzH^4Cl + K^2 + 2AzH^3 = 3AzH^2K + KCl + 2H^2.$$

On constate, en effet, comme il vient d'être dit ci-dessus, que les tubes ouverts dégagent de l'hydrogène. D'ailleurs l'amidure de potassium se décompose quand la pression diminue en donnant de l'azoture métallique

$$3AzH^2K = AzK^3 + 2AzH^3.$$

M. Kern regarde en conséquence la production de l'ammonium dans cette expérience comme n'étant pas démontrée.

Le même auteur a cherché, sans succès, après beaucoup d'autres, à isoler l'ammonium de l'amalgame d'ammonium. Il a encore soumis à l'électrolyse un mélange de chlorure d'ammonium et de sulfate de protoxyde de cuivre; il a obtenu au pôle négatif une masse spongieuse formée par du cuivre uni à un centième d'ammonium, mais dont il a été impossible d'isoler ce dernier.

Sur les sulfures de magnésium et d'aluminium; par M. F. G. Reichel (1). — Le magnésium et l'aluminium, à une

(1) *Chemical News*, t. XXXII, p. 152.

température élevée, peuvent se combiner au soufre et former des sulfures. Ces mêmes sulfures s'obtiennent en faisant passer de la vapeur de sulfure de carbone sur de la magnésie ou de l'alumine chauffées au rouge; il se forme dans cette réaction de l'oxysulfure de carbone. A la même température, l'hydrogène sulfuré réduit lentement la magnésie en donnant du sulfure de magnésium et de la vapeur d'eau.

Le soufre chauffé à haute température avec la magnésie ou l'alumine est sans action sur ces oxydes. L'addition d'un réducteur, charbon ou hydrogène, ne modifie pas le phénomène pour l'alumine, mais détermine la formation du sulfure de magnésium.

Le *sulfure de magnésium* varie d'apparence suivant son mode de préparation. Obtenu par l'union des éléments, il est jaune brun, tandis qu'il est rose chair quand il provient de l'oxyde. Il est infusible et amorphe. Chauffé à l'air, il se transforme en magnésie et acide sulfureux. L'eau agit sur lui, comme sur le sulfure de calcium : on obtient de la magnésie hydratée et du sulfhydrate de sulfure de magnésium

$$2MgS + 2H^2O^2 = MgO,HO + MgS,SH.$$

Il existe des combinaisons de magnésium avec plusieurs équivalents de soufre : un *polysulfure jaune* est soluble dans l'eau et se décompose à l'ébullition en donnant de l'hydrogène sulfuré, du soufre et de la magnésie.

On obtient un *oxysulfure*, MgO, MgS, en réduisant la magnésie par le sulfure de carbone en présence de l'acide carbonique.

Le *sulfure d'aluminium*, Al^2S^3, est jaune clair, fusible à une température très-élevée, et donne alors par le refroidissement une masse jaune cristalline. Grillé, il produit de l'acide sulfureux et de l'alumine. L'eau ou l'air humide le transforme en acide sulfhydrique et alumine hydratée.

L'aluminium n'a donné ni polysulfure ni oxysulfure correspondant aux composés analogues que forme le magnésium.

---

(1) *Journal für Prasctische Chemie*, t. XII, p. 55.

Les métaux dont les sulfures sont stables décomposent facilement à chaud les sulfures de magnésium et d'aluminium.

Préparation de l'acide phosphorique; par M. Markoe (1). — M. Markoe indique une modification au procédé des laboratoires pour la préparation de l'acide phosphorique; elle consiste à ajouter une petite quantité de brome ou d'acide bromhydrique au mélange de phosphore et d'acide azotique. La réaction commencée dès qu'on élève un peu la température, continue dès lors spontanément jusqu'à la fin avec assez d'énergie pour qu'il soit souvent nécessaire de refroidir le vase dans lequel on opère. Le rôle du brome est facile à expliquer. Au contact du phosphore il donne du bromure de phosphore que l'eau décompose immédiatement en acides phosphorique et bromhydrique; ce dernier, au contact de l'acide nitrique, régénère du brome qui peut entrer de nouveau en réaction. Une quantité limitée de brome peut donc ainsi faciliter l'oxydation de quantités considérables de phosphore. D'ailleurs la présence de l'acide bromhydrique dans le produit est sans inconvénient, la chaleur chassant ce corps très-facilement, surtout en présence de l'acide azotique en excès.

Action du l'hydrogène sulfuré sur les alcaloïdes; par M. Ern. Schmidt (2). — Le sulfhydrate d'ammoniaque polysulfuré, agissant sur la strychnine en solution alcoolique a fourni à M. Hoffmann, en 1868 (3) une combinaison de strychnine avec le bisulfure d'hydrogène. L'auteur a cherché à étendre cette réaction à d'autres alcaloïdes et a vu que, presque dans tous les cas, une combinaison analogue à la précédente se produit. D'ailleurs on obtient les mêmes corps par l'action du gaz sulfhydrique sur les alcaloïdes libres. Il ne décrit cependant que les combinaisons formées par la strychnine et la brucine.

Une solution alcoolique de strychnine saturée d'acide sulfhydrique et abandonnée au repos laisse déposer peu à peu des

---

(1) *Chemisches centralblatt*, t. VI, p. 110.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1267.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. I, p. 80.

aiguilles orangées. Si, quand les cristaux cessent de se former, on sature de nouveau par le gaz sulfhydrique, leur formation continue. Les cristaux lavés à l'alcool ont pour composition $C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}.H^{2}S^{6}$, mais ne sont pas identiques à ceux de M. Hoffmann. Ces derniers sont plus rouges et inaltérables, tandis que les premiers perdent à l'air de l'acide sulfhydrique. Le composé obtenu au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque aurait pour formule $C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$, $3H^{2}S^{4}$. En un mot, les deux corps résulteraient de l'union de deux polysulfures d'hydrogène différents avec la strychnine. Tous deux traités par les acides dégagent du polysulfure d'hydrogène. L'action de l'acide sulfhydrique ne s'exerce qu'au contact de l'oxygène de l'air qui brûle l'hydrogène et donne ainsi le soufre nécessaire à la production du polysulfure.

La brucine traitée de la même manière donne deux dérivés. Une solution alcoolique de brucine au dixième saturée de gaz sulfhydrique et abandonnée à l'air se colore très-vite en jaune et laisse déposer des aiguilles jaunes; mais par un repos à l'air plus prolongé, les aiguilles jaunes se recouvrent d'un composé orangé. Séparées avant la production de cette seconde réaction, les aiguilles jaunes lavées à l'alcool absolu, puis à l'éther, ont une composition que l'auteur représente par la formule $C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}$, $H^{2}S^{4}+2H^{2}O^{2}$, et résultent de l'union de la brucine avec l'hydrogène bisulfuré $H^{2}S^{4}$, molécule à molécule. D'autre part, une solution alcoolique de brucine au centième, saturée d'hydrogène sulfuré et abandonnée à l'air, donne des cristaux rouges ayant pour formule $C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}(H^{2}S^{4})^{2}$, c'est-à-dire résultant de l'union de deux molécules de bisulfure d'hydrogène à une molécule de brucine.

Les alcalis du quinquina et de l'opium, l'atropine, la vératrine, la conicine et la nicotine donnent des combinaisons analogues aux précédentes, mais qui se forment avec moins de facilité. L'auteur poursuit cette étude.

E. Jungfleisch.

Le Gérant : Georges MASSON.

3684. Paris.— Imprimerie Arnous de Rivière et Ce, rue Racine, 26.

Sur la décomposition pyrogénée de l'azotate d'ammoniaque et sur la volatilité des sels ammoniacaux; par M. BERTHELOT.

1. Ayant eu occasion de faire quelques expériences sur la décomposition pyrogénée de l'azotate d'ammoniaque, j'ai observé certains faits qui ne me semblent pas sans intérêt, au point de vue de la Mécanique chimique.

2. L'azotate d'ammoniaque fond vers 152°, température que l'eau préexistante ou formée par la décomposition du sel ne permet pas de préciser très-exactement. C'est seulement à partir de 210° qu'il commence à se décomposer suffisamment pour fournir un volume de gaz appréciable en quelques minutes. Cette décomposition devient de plus en plus active, à mesure que la température du sel fondu est élevée par une source de chaleur, sans que la température s'arrête cependant à aucun point fixe entre 200 et 300°. Si l'on continue à pousser le feu, la réaction devient explosive.

Ces caractères sont ceux d'une décomposition exothermique; ce qui est conforme à mes expériences calorimétriques, d'après lesquelles la formation calculée du protoxyde d'azote,

$$AzO^6H, AzH^3 \text{ fondu} = 2AzO + 2H^2O^2 \text{ gaz, dégage environ } + 46 \text{ cal.}$$

3. Cependant, d'après mes essais, la quantité de protoxyde d'azote recueilli demeure toujours fort inférieure à la théorie, à cause de la volatilité apparente ou réelle de l'azotate d'ammoniaqne. L'écart est même très-considérable, si l'on opère à la température la plus basse et de façon à empêcher, autant que possible, les portions sublimées dans les parties froides de l'appareil, de retomber à mesure dans les parties échauffées, en même temps que l'eau condensée.

4. On peut d'ailleurs sublimer l'azotate d'ammoniaque, sans le détruire notablement, en plaçant ce sel fondu à l'avance dans une capsule que l'on ferme à l'aide d'une feuille de papier buvard, surmontée d'un cylindre de carton rempli lui-même de larges morceaux de verre. On chauffe au bain de sable, en veillant à ce que la température du sel fondu (donnée par un thermomètre qui y est plongé) ne dépasse pas 190.

à 200°; une proportion très-considérable du sel se sublime alors en beaux cristaux brillants, qui s'attachent aux parois de la capsule et à la face inférieure du papier. Une portion le traverse même et se condense au delà, sous la forme d'une fumée blanche, très-divisée et très-difficile à recueillir; j'en ai constaté l'identité avec l'azotate d'ammoniaque par une analyse complète. La température du papier ainsi traversé par la vapeur peut s'élever au delà de 120 et même de 130° (donnée par un thermomètre posé sur la face supérieure du papier), sans que le papier soit altéré notablement. J'attache quelque intérêt à cette expérience, comme propre à démontrer que l'azotate d'ammoniaque peut être *volatilisé en nature*, sans se décomposer au préalable en ammoniaque et acide azotique gazeux : $AzO^6H + AzH^3$, qui se recombineraient plus loin, leur mélange dissocié possédant toute l'énergie des composants isolés. En effet, on ne comprend pas comment la vapeur d'acide azotique monohydraté pourrait se trouver en contact avec le papier, à une température qui est nécessairement comprise entre 130 et 190°, sans l'oxyder ou le détruire instantanément.

Sur la théorie physiologique de la fermentation et sur l'origine des zymases, à propos d'une note de MM. Pasteur et Joubert concernant la fermentation de l'urine; par M. A. BÉCHAMP.

« ..... J'ai donné, génériquement, le nom de *zymases* aux ferments solubles, afin d'éviter de les confondre avec les ferments figurés qui sont insolubles par essence. En effet, s'il n'y a pas une classe d'êtres organisés, végétaux ou animaux, qui méritent d'être distingués par la désignation particulière de ferments, est-il nécessaire de la conserver aux zymases? Quoi qu'il en soit, MM. Pasteur et Berthelot les confondent sous la même appellation de ferments; mais, en ce qui touche l'origine, la fonction des zymases, ils sont partagés d'opinion. Selon M. Berthelot, « le mode d'action chimique des ferments organisés est demeuré fort obscur pour tous les cas où l'on n'a pas réussi à en extraire certains principes solubles, dans les-

quels se trouve concentrée leur action spécifique. » Or M. Berthelot avait en vue le ferment soluble de la levûre de bière; M. Pasteur affirme, au contraire, que ce ferment est indépendant de la fonction de la levûre.

C'est à propos d'une note de M. Musculus sur la fermentation ammoniacale de l'urine, que M. Pasteur pense avoir étudié le premier exemple d'un ferment soluble, dont la fonction se confond avec celle du ferment figuré qui le forme. Il y a quelques années, j'ai découvert dans l'urine le ferment soluble que j'ai nommé la *néfrozymase* (1); mais, jusqu'ici, je n'ai pas pu découvrir la *zymase* qui opérerait la fixation de l'eau sur l'urée, pour la convertir en carbonate d'ammoniaque. Pourtant, je ne nie pas, *à priori*, l'existence possible d'un tel produit, je dis seulement qu'il n'est point nécessaire, et il est utile de rappeler ici que la néfrozymase est sans action sur l'urée, qu'elle saccharifie la fécule et que sa quantité diminue pendant la putréfaction de l'urine, tout en conservant ses propriétés saccharifiantes. C'est dans un travail postérieur à la découverte de la *néfrozymase* (2) que j'ai établi ces faits et que j'ai fait voir, en outre, que les organismes de l'urine putréfiée sont capables d'agir sur le sucre de canne et sur la fécule, pour produire une véritable fermentation, avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène, production d'alcool et d'acide acétique et même butyrique. Ces mêmes ferments de la fermentation ammoniacale de l'urine sont, en outre, capables de fluidifier l'empois, comme la néfrozymase elle-même; mais j'ai montré, en étudiant les variations de la néfrozymase (3), que, dans certaines urines pathologiques, notamment dans la maladie de Bright confirmée, la néfrozymase peut disparaître complétement.

J'ajouterai que, dans une note présentée à l'Académie (4) en 1867, nous avons démontré, MM. Estor, Saintpierre et moi, que l'activité de la salive buccale est due à l'action des orga-

(1) *Comptes rendus*, t. LX, p. 445.
(2) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 374.
(3) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 251.
(4) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 696.

nismes buccaux (microzymas, bactéries, leptothrix, etc.) sur la salive parotidienne et autres, et que ces organismes, débarrassés par le lavage de la salive adhérente, opèrent, par eux-mêmes, la fluidification rapide de l'empois et la saccharification de la fécule, c'est-à-dire que l'une des fonctions de ces ferments se confond avec celle de la zymase qu'ils produisent. Mais à cette action en succède une autre, qui est de produire de l'alcool, de l'acide acétique et de l'acide butyrique.

Ces faits tendent à prouver que les ferments ont plusieurs fonctions. Relativement à l'origine des zymases, j'ai démontré, pour celle de la levûre de bière et pour un certain nombre de microzymas, que les ferments figurés ne sont pas seulement, comme le pense M. Pasteur, des organismes « pouvant former pendant leur développement une matière soluble susceptible de déterminer une fermentation », mais qu'ils contiennent, chacun selon sa nature, une zymase toute formée.

De la fermentation cellulosique du sucre de canne; par M. DURIN (1).

1. *Production de matières cellulosiques sous l'influence des ferments végétaux.* — ... Les graines grasses ont paru offrir un avantage sur les autres organes; elles sont moins susceptibles d'altérations rapides.

Solution sucrée : 500^{cc} contenant, sucre de canne	. .	11^{gr},43 p. 100
» graine de colza fraîche.		10, 00 »

La fermentation cellulosique a été rapide; afin d'éviter les altérations résultant d'un contact prolongé, elle a été arrêtée au huitième jour.

Le liquide obtenu, extrêmement visqueux, a été analysé.

			gr
34^{gr},455 de ce liquide contenaient, avant fermentation, sucre.			3,948
»	après fermentation, sucre de canne. .		traces
»	»	lévulose.	1,580
»	»	cellulose précipitée.	1,618

Il y avait eu un peu d'acide acétique et d'alcool formés.

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIV, p. 290.

Cette expérience laissait entrevoir aussi le dédoublement du sucre de canne.

Une solution de sucre interverti n'a pas éprouvé de fermentation cellulosique, mais la lévulose s'est peu à peu transformée en acide acétique.

2. Le carbonate de chaux favorisant la fermentation cellulosique, une solution sucrée de la composition suivante a été préparée :

Eau (volume total de la solution)	2,000cc
Sucre de canne	200gr
Graine de colza	35gr
Carbonate de chaux.	

L'essai, commencé le 18 août 1875, a été arrêté le 21 suivant :

Analyse du produit fermenté :	sucre de canne	1,87	p. 100
»	lévulose	3,17	»
»	cellulose précipitée	2,98	»

Il y avait de l'acétate de chaux dans la liqueur. La probabilité du dédoublement se confirmait encore.

La cellulose gonflée qui se forme présente les mêmes caractères que celle des fucus et des algues; comme cette dernière, elle a de l'affinité pour la chaux. Boehm, Wolf, Mayer ont reconnu le pouvoir absorbant de la cellulose des fucus pour la chaux, et Scheibler a même obtenu des combinaisons définies remarquables de la chaux avec des matières cellulosiques.

Les fucus provoquent eux-mêmes la fermentation cellulosique avec plus ou moins d'énergie dans les solutions sucrées faites avec de l'*eau de mer* et avec de l'eau douce.

2. *Dans tous les végétaux il y a une matière autre que le sucre cristallisable, la glucose, les gommes pouvant se transformer en glucose par les acides.* — Quelquefois cette matière peut être matériellement constatée; dans le nopal, par exemple, la cellulose visqueuse peut être retirée par pression des raquettes et par précipitation alcoolique. Le protoplasma est aussi presque toujours mucilagineux.

3. *La production de cellulose dans les plantes correspond à une disparition du sucre; inversement, l'arrêt de certaines fonctions de végétation augmente la quantité de sucre localisé dans les tiges.* — En général, on peut remarquer que le sucre

de canne, dans les plantes, n'existe guère qu'à l'état transitoire; et, lorsque la plante est arrivée au terme de son développement, qu'*elle a porté ses fruits*, elle n'en contient plus guère. MM. Peligot et Corenwinder l'ont constaté pour la betterave. Il n'en est ainsi, bien entendu, que lorsque les organes de formation du sucre dans les plantes ont cessé d'exister; dans la betterave portant des graines, les feuilles latérales tombent, et la tige est alimentée par le sucre contenu, comme réserve, dans la racine. Dans d'autres cas, si la partie foliacée continue à fonctionner, et si l'emploi du sucre se ralentit, il y a, au contraire, augmentation de sucre dans les parties où il se localise. De plus, le sucre de canne existe en quantité maxima et la glucose en quantité minima vers la racine; en remontant vers les parties vertes, le sucre de canne disparaît et la glucose domine. Or les parties vertes sont celles où l'accroissement se montre le plus rapide et où il se forme le plus de cellulose nouvelle.

Exemples. — Dans les zones tempérées, en Andalousie, les cannes à sucre arrivent à maturation complète vers la fin de mai; elles contiennent alors leur maximum de sucre de canne et le minimum de glucose. Elles peuvent être bisannuelles sans donner de graines; après une courte suspension, elles recommencent à se développer si on les laisse en terre une seconde année, et alors le *sucre de canne diminue*, la *glucose augmente*, et il se forme de la cellulose puisque la plante grandit.

Dates.	Densité du jus.	Sucre cristallisable par litre de jus.	Glucose par litre de jus.
Juin 30.	1075	186,40	1,630
Juillet 8. . . .	1074	182,00	3,300
Juillet 14. . . .	1070	153,70	6,300
Juillet 29. . . .	1062	147,30	3,920 (sécheresse).
Août 18. . . .	1057	111,30	13,800

On voit donc, dans ces cannes à sucre, le sucre disparaître et la glucose augmenter en raison de l'activité de l'accroissement de la plante.

Maïs. — Deux tiges absolument semblables ont été choisies avant la floraison, sur le même plant, au Muséum : l'une a été laissée à son libre développement; l'autre, privée de ses épis au fur et à mesure de leur naissance. Un peu avant la matura-

tion, les tiges, coupées à égale longueur à partir du premier nœud au-dessus de la racine, pesaient nues :

			Poids. gr.
1° Tige laissée libre et ayant fructifié		Poids	184,00
2° Tige privée de ses épis au moment de leur formation		»	290,00
Première tige : Sucre cristallisable	4,85	p. 100 pour toute la tige.	8,92
Glucose	0,10	»	0,18
Deuxième tige : Sucre de canne	8,99	»	25,97
Glucose	0,10	»	0,29

Dans la première tige, le sucre avait été en partie employé à nourrir les épis ; dans la seconde, il s'était accumulé dans cette tige.

Caroubier. — Les cosses de caroubier contiennent de 7 à 25 p. 100 de sucre de canne et de 5 à 13 de glucose, suivant l'époque de la végétation. L'enveloppe des graines est de la cellulose cornée. Lorsque ces graines sont mûres, l'emploi du sucre s'arrête et la cosse en contient le maximum. Ne semble-t-il pas que la localisation si abondante du sucre dans ces cosses a pour raison la formation de cellulose des graines ?

Il paraît donc que les plantes renferment un ferment pouvant transformer le sucre en cellulose, et que le sucre concourt à la formation de la cellulose dans la végétation.

Sur le dosage de l'acide carbonique contenu dans les eaux (eaux d'irrigation, de drainage, de sources, de rivières, etc.) ; par M. A. Houzeau.

Il n'est peut-être pas de question dont l'étude ait plus exercé la sagacité des chimistes éminents que le dosage de l'acide carbonique contenu dans les eaux. Nous avons vu tour à tour MM. Bunsen, Peligot, Boussingault, etc., proposer des méthodes un peu différentes quant au mode opératoire, mais semblables sous le rapport du principe : la détermination de l'acide carbonique à l'état gazeux.

La méthode que je propose aujourd'hui est simple et rapide. Elle consiste à dégager successivement, à l'état gazeux, l'acide carbonique libre et l'acide carbonique combiné, à l'absorber

par 5 centimètres cubes d'une solution concentrée de soude titrée, additionnée de 1 millième d'oxyde de zinc. L'acide carbonique est ensuite évalué volumétriquement par la méthode que j'ai fait connaître.

L'appareil se compose d'une fiole à fond plat, de 750 centimètres cubes de capacité, fermée par un bouchon qui donne passage à deux tubes. L'un de ces tubes est recourbé en S et sert à l'introduction de l'acide fixe (SO^3, HO), destine à dégager l'acide carbonique combiné, après que l'acide libre a été expulsé par une ébullition prolongée. L'autre tube sert à conduire le gaz carbonique dans un ballon de 210 centimètres cubes de capacité, où se trouve une partie de la soude titrée, l'autre partie de cette soude étant contenue dans un tube Will en relation, par un bouchon en caoutchouc, avec ce ballon. Lorsque tout l'acide carbonique a été dégagé par une ébullition suffisamment prolongée de l'eau, ce qui a lieu, du reste, pour les cas ordinaires (eaux d'irrigation, de drainage, de sources, etc.); lorsqu'on a condensé environ 170 centimètres cubes d'eau dans le ballon à la soude titrée, on verse le contenu alcalin de ce ballon et du tube Will dans une éprouvette à pied, jaugée à 200 centimètres cubes, on ajoute un excès d'une solution de chlorure de baryum neutre, et l'on parfait le volume de 200 centimètres cubes avec les eaux de lavage. Le carbonate de baryte se précipite assez rapidement pour que, après quelques minutes de repos, on puisse prélever, dans la partie de la liqueur qui est éclaircie, 50 centimètres cubes de solution alcaline, dont on détermine ensuite le titre avec un acide représentant exactement $2^{mgr},0$ de CO^2 par centimètre cube.

La différence entre le titre de la soude, *avant* et *après* l'absorption du gaz carbonique, fait connaître le volume de l'acide titré correspondant à la soude carbonatée; ce volume, multiplié par 2, donne le poids de l'acide carbonique. D'ordinaire, j'opère sur $\frac{1}{2}$ litre d'eau.

On voit que cette méthode très-simple permet d'apprécier aisément le poids de l'acide carbonique sous les états où il existe le plus communément dans les eaux employées en agriculture : à l'état libre de bicarbonate et à l'état de carbonate simple.

La durée du dosage de l'acide carbonique total n'excède pas 1h,45m.

Contrôle de la méthode. — Le degré de confiance qu'on peut accorder à cette méthode est justifié par les résultats concordants de deux séries d'essais.

Dans une première série, on a ajouté à ½ litre d'eau distillée, bouillie, une quantité déterminée d'acide carbonique, mise sous forme de solution titrée de carbonate de soude pur, qu'on a ensuite décomposé par de l'acide sulfurique au dixième.

Voici les résultats obtenus :

	I.	II.	III.	IV.
	mg.	mg.	mg.	mg.
Acide carbonique mis. . . .	25,0	49.3	80.0	124,5
» trouvé. .	24,5	48,7	80,1	121,9

Dans l'autre série, on a opéré sur une eau d'irrigation, mais en exécutant deux dosages consécutifs et séparés sur la même eau (½ litre) :

	I.	II.	III.
Acide carbonique libre et à l'état de bicarbonate (volatilisable par la chaleur).	mg 38,9	mg 39,2	»
Acide carbonique à l'état de carbonate (non volatilisable par la chaleur)..	35,2	35,5	»
Acide carbonique total.	74,1	74,7	74mg,4(1)

Le dosage du gaz carbonique dans les eaux gazeuses peut s'effectuer par cette méthode. Il suffit de n'opérer que sur 50, 100 ou 200 centimètres cubes du liquide et de les étendre d'une quantité d'eau distillée, bouillie, de manière à avoir ½ litre.

Le procédé est également applicable à l'analyse des carbonates et des liquides qui ne peuvent émettre d'autre gaz acide que le gaz carbonique.

Décomposition des bicarbonates alcalins, humides ou secs, sous l'influence de la chaleur et du vide; par M. ARM. GAUTIER.

A. — ACTION DU VIDE ET DE LA CHALEUR SUR LE BICARBONATE

(1) Obtenu en une seule opération, en faisant bouillir de suite l'eau avec l'acide sulfurique.

SODIQUE. — *a. Décomposition du bicarbonate sec.* — J'ai soumis ce corps à l'action prolongée d'un vide de 15 millimètres à la température de 20°. Au bout de trente heures, 4 grammes du sel n'avaient pas perdu ½ milligramme. Il donnait, à la calcination, 36,92 pour 100 de $CO^2 + H^2O$ au lieu de 36,90 que veut la théorie. Le bicarbonate sec pulvérisé a été chauffé à 100°; au bout de quatre heures il avait perdu environ 20 pour 100 de son poids. Après dix-huit heures la température ayant varié de 100 à 115°, le sel avait perdu 36,52 pour 100. La théorie, pour la décomposition complète du bicarbonate de soude en carbonate neutre, demande 36,90.

Je conclus que le bicarbonate sodique parfaitement pur et sec ne se décompose pas sensiblement dans le vide à 20-25°, mais que sa décomposition dans l'air sec est très-rapide à 100, quoique les dernières portions de CO^2 et H^2O de constitution ne soient chassées que lentement vers 115. Toutefois, si l'on prolonge les expériences, la dissociation du bicarbonate sodique sec, dans le vide de 10 à 20 millimètres, devient sensible dès la température de 25 à 30°, même lorsque le sel contient déjà une certaine proportion de carbonate neutre.

b. Décomposition du bicarbonate de soude en présence de l'eau. — Si le bicarbonate de soude sec ne se décompose pas sensiblement dane le vide de 20 à 25°, il n'en est plus de même lorsqu'il est humide, et sa décomposition est d'autant plus rapide que les quantités d'eau sont plus grandes. On a dissous 5 grammes de bicarbonate sodique dans 20 grammes d'eau, qu'on a saturés d'acide carbonique et mis à évaporer dans un vide partiel de 300 à 400 millimètres à la température de 26°. Au bout de quatre jours le sel était sec. On a dosé alors le carbonate sodique qu'il contenait et trouvé 81,30 pour 100. Ainsi les ⅘ du sel primitif avaient été décomposés par le départ de 80 d'eau pour 20 de sel.

On a pris, d'un autre côté, des cristaux de bicarbonate humides qui contenaient 8 pour 100 d'eau. On les a séchés dans un courant d'air à 36-40°. Le sel séché donnait à l'analyse de 6 à 7 pour 100 de carbonate neutre, au lieu de 80 qui s'étaient formés avec 80 pour 100 d'eau.

Je suis donc obligé de relever comme erronée l'affirmation

contraire de MM. Mathieu et Urbain, qui affirment avoir constaté que les bicarbonates secs résistent parfaitement à une température de 100°.

B. — ACTION DU VIDE ET DE LA CHALEUR SUR LE BICARBONATE DE POTASSE. — *a. Décomposition du bicarbonate de potasse sec.* — Le sel employé était pur, mais légèrement humide. On l'a séché soixante-douze heures dans l'air sec. Il avait alors perdu 8,27 pour 100 d'eau et s'était légèrement dissocié. Il contenait $CO^3KH = 96,81$ et $CO^3K^2 = 3,19$ pour 100. On l'a soumis à l'action du vide (20 à 25 millimètres).

Ce sel ne se décompose pas sensiblement dans le vide. Toutefois, et comme pour le bicarbonate sodique, on commence à percevoir un indice de dissociation entre 25 et 30°.

Le sel précédent a été porté alors dans l'étuve à 100°. Au bout de 4 heures, il avait perdu 0.197 p. 100. Au bout de 24 nouvelles heures, la température ayant varié de 100 à 110°, il avait perdu 4,243 pour 100. A ce moment, ce sel avait pour composition $CO^3KH = 81,91$ et $CO^3K^2 = 18,09$.

Le bicarbonate de potasse sec se décompose donc très-sensiblement vers 100°, mais bien moins rapidement que le sel correspondant de soude.

b. Dessiccation du bicarbonate de potasse en présence de l'eau. — Comme le bicarbonate de soude, celui de potasse se décompose, même à la pression ordinaire, et rapidement lorsqu'on le dessèche en présence de l'eau.

100 grammes de bicarbonate de potasse contenant 8,30 pour 100 d'eau ont été séchés dans l'air à 35°. Lorsque le poids est devenu constant, il contient 32 pour 100 de carbonate neutre.

De la dissociation du bicarbonate de soude à la température de 100°; réponse à M. A. Gautier; par M. V. URBAIN.

Dans une note *sur la décomposition des bicarbonates alcalins sous l'influence de la chaleur et du vide*, M. A. Gautier déclare qu'il ne croit pas avoir besoin de réfuter les critiques formulées par M. Mathieu et moi, en réponse aux objections

qu'il avait soulevées au sujet de notre théorie de la coagulation du sang, en qualifiant ces critiques de *secondaires*. Nous avouons ne partager nullement la manière de voir de M. Gautier sur l'importance de ces critiques ; et, relativement au phénomène de la coagulation, nous regardons plutôt comme secondaire la question qui fait l'objet de sa dernière note. Quoi qu'il en soit, puisque l'auteur désire limiter le débat à ce seul point, je demanderai la permission d'y répondre brièvement.

M. Gautier, après avoir observé que 4 grammes de bicarbonate de soude sec ont été décomposés complétement après dix-huit heures de chauffe entre 100 et 114°, conclut que, lorsqu'on maintient à cette température du plasma sanguin, préalablement desséché, le bicarbonate de soude qu'il renferme doit se décomposer également, fait que nous avons déclaré ne pas avoir lieu.

Les expériences citées per M. Gautier sont parfaitement exactes; mais il est facile de montrer que les conclusions qu'il en tire ne sont nullement applicables au cas dont nous nous occupons, celui d'un mélange de bicarbonate alcalin et d'un composé albumineux, comme le sérum ou le plasma sanguin.

Pour que du bicarbonate de soude sec puisse se décomposer, il est une condition nécessaire à remplir, autre que celle de le maintenir à une température de 100°. En effet, si l'on place ce sel dans un petit ballon, chauffé à cette température, et qu'à la tubulure de ce ballon on adapte un tube abducteur plongeant dans de l'eau de baryte, quelque longtemps que l'expérience soit prolongée. on nè constate aucune décomposition sensible du sel. Au contraire, la décomposition est très-rapide, si l'on fait passer dans le ballon un courant d'air, ou encore si l'on y fait le vide d'une manière incessante.

Nous nous trouvons donc là en présence d'un phénomène de dissociation; et, comme il arrive toujours en pareil cas, la dissociation du composé en expérience ne peut se poursuivre et atteindre les limites d'une décomposition complète qu'à la condition d'enlever le produit gazeux qui prend naissance, ou au moins de ne pas lui laisser acquérir une force élastique égale à la tension de dissociation du composé, tension qui,

pour le bicarbonate de soude, est, à 100°, d'environ 22 centimètres.

Lorsqu'on fait passer un courant d'air dans un ballon chauffé, contenant un bicarbonate alcalin, ou qu'on y fait le vide, comme dans les expériences citées plus haut, il est évident que la décomposition du sel doit se produire complétement et rapidement; il en sera de même encore lorsqu'on chauffera à l'air libre le même sel humide et *à fortiori* en dissolution, la vapeur aqueuse qui se dégage d'une manière continue emportant l'acide carbonique à mesure de sa production.

La décomposition pourra cependant avoir lieu, mais avec beaucoup plus de lenteur, lorsque le bicarbonate de soude desséché sera chauffé dans un vase ouvert, dans une capsule, par exemple; dans ce cas, il y aura élimination de l'acide carbonique, à la faveur des courants d'air qui s'établissent autour du vase chauffé.

Mais on comprend que la dissociation du bicarbonate de soude sera impossible, si ce sel se trouve empâté dans une substance qui puisse former vernis autour de chacun de ses fragments, car alors on se trouve ramené au cas du sel chauffé en vase clos.

L'albumine réalise précisément ces conditions : si l'on ajoute à du bicarbonate de soude une certaine quantité d'une solution d'albumine, ou de gomme, ou encore de sucre, puis, après avoir desséché le produit à la température ordinaire et l'avoir pulvérisé, si on le soumet à l'action de la chaleur, on constate que la décomposition du sel n'a pas lieu. Nous avons opéré cependant dans des conditions bien moins favorables que celles où l'on se trouve placé en agissant sur le plasma ; car, dans ce cas, le bicarbonate de soude n'entre dans le mélange que pour une bien petite fraction du poids de la substance, tandis que, dans les expériences dont nous parlons, nous n'avons jamais employé qu'un poids d'albumine inférieur au poids du bicarbonate alcalin.

En nous appuyant sur ces résultats, nous croyons donc pouvoir maintenir, contrairement à l'opinion de M. Gautier, que, si l'on soumet du plasma desséché à la température de

100°, le bicarbonate de soude qu'il renferme n'est pas décomposé.

De la coloration artificielle des vins et des moyens de reconnaître la fraude; par E. J.-Arm. GAUTIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine (1). (Extrait).

§ I. MATIÈRES COLORANTES EMPLOYÉES POUR FRAUDER LES VINS. — Les matières colorantes que l'on emploie le plus aujourd'hui soit pour *remonter* la couleur des vins rouges, soit pour colorer les petits vins blancs, sont les suivantes :

L'*Althæa rosea*, variété *nigra*, les *baies de sureau*, d'*hièble*, de *Phytolacca decandra* et de l'*airelle myrtille*, la décoction de *betterave rouge*, de *bois de campêche*, de *bois de Brésil* ou *Fernambouc*, la *cochenille*, la *fuchsine*, les sels de *rosaniline*, *rouges* et *violets d'aniline* et le *carmin d'indigo*. La *fuchsine*, la *cochenille*, la *mauve*, le *sureau*, l'*indigo* pour les vins très-foncés : tels sont, par ordre d'importance, les colorants le plus fréquemment usités.

§ II. RÉACTIONS CARACTÉRISTIQUES DE LA COULEUR DES VINS. — Les réactions que présente la matière colorante des vins rouges sont un peu variables avec les divers cépages, mais surtout avec l'âge du liquide. Celles que nous allons indiquer se rapportent plus spécialement aux vins du midi de la France, de la Bourgogne et de la Gironde, examinés à l'âge où ils sont en général l'objet de transactions commerciales, c'est-à-dire de 5 à 18 mois après la vendange, alors qu'ils sont *faits* et ne sont pas encore devenus vins vieux. Dans l'impossibilité d'examiner tous les cépages connus ou les vins de tout âge, on a choisi les types principaux pris au moment où ils font l'objet d'un important commerce.

Carbonate de soude. — J'ai trouvé dans ce sel en solution *très-étendue* un excellent réactif, non-seulement pour reconnaître la fraude, mais encore, en l'alliant au bicarbonate, pour

---

(1) *Annales d'hygiène publique et de médecine légale*, t. XLIV.

différencier entre elles diverses matières colorantes végétales fort semblables par d'autres caractères. Ainsi, tandis que l'hièble, le sureau, le troëne, la rose trémière, passent au vert ou au gris bleu par le carbonate, le myrtille, le phytolacca, la betterave conservent leur couleur rose ou violette; et parmi les matières végétales qui verdissent, tandis que la rose trémière verdit aussi par le bicarbonate sodique, l'hièble et le sureau gardent leur teinte propre. Lorsqu'à 1 centimètre cube de vin naturel on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution au 200e de carbonate de soude, on obtient une coloration gris verdâtre ou vert bleuâtre, suivant l'âge et les crus. Si la couleur vineuse reparaît, quelques gouttes du réactif la font disparaître. Quelquefois, comme nous l'avons remarqué surtout pour des vins d'aramon de 5 à 19 mois, et pour un mélange d'aramon et de petit-bouschet, une teinte vineuse ou lilas persiste malgré un petit excès du réactif, sans que la chaleur la fasse évanouir.

Le vin teinturier donne avec le carbonate une teinte vert bleuâtre foncé, passant à chaud à un brun marron dichroïque. Cette même teinte s'est produite pour les mêmes cépages avec le bicarbonate de soude et le *borax*.

Toutes les réactions suivantes ont été faites avec des vins collés, comme nous le dirons plus loin, ou étendus de 5 à 10 fois leur volume d'eau, jusqu'à n'avoir plus qu'une teinte rose, condition qui permet de mieux juger des nuances qui doivent, dans presque tous les cas, être observées par réflexion sur fond blanc et une à deux minutes après l'addition des réactifs.

Bicarbonate de soude chargé d'acide carbonique. — 2 centimètres cubes de vin étendu et 2 centimètres cubes du réactif précédent contenant 8 grammes de sel pour 100 grammes, donnent une liqueur légèrement trouble d'une teinte gris de fer avec pointe de vert bouteille. Le vin *teinturier* devient vert foncé; l'*aramon*, rose vineux brun. L'aramon mêlé de petit-bouschet donne du lilas qui à 100° passe à la couleur infusion de thé.

Borax. — Cet excellent réactif, indiqué par M. Moitessier, a cet avantage sur les précédents de donner des teintes qui

restent invariables au moins durant quelques heures. Le biborate de soude en solution saturée à 15° ajouté au vin rouge, étendu au rose, à raison de 2 vol. pour 1 de vin, communique à celui-ci une couleur gris bleuâtre fleur de lin ou gris bleu légèrement verdâtre (vin de pinot de 16 mois et de carignane de 5 mois), ou verdâtre (carignane), ou gris bleuâtre avec une pointe très-faible de violacé (carignane de 18 mois), ou nettement lilas vineux (aramon pur mêlé de petit-bouschet). La couleur doit être regardée par transparence, non sur le ciel, mais sur fond blanc éclairé.

Ammoniaque. — J'emploie une solution de 10 centimètres cubes d'ammoniaque ordinaire dans 90 centimètres cubes d'eau. 1 volume de vin mêlé à 1 volume de cette solution passe au gris verdâtre, au vert bouteille ou jaune verdâtre, au gris bleu verdâtre dans les vins très-colorés du Midi, au chamois ou infusion de thé avec une pointe de lilas pour l'aramon et le petit-bouschet. Ces couleurs se perçoivent bien, même si l'on étend un peu la liqueur. La coloration est plus verte avec les vins nouveaux. Si l'on ajoute tout de suite un petit excès d'ammoniaque, les vins d'un an et plus passent à la couleur feuille morte, ceux de 2 à 5 mois prennent une teinte vert chêne (P. Garcin). Cette réaction peut permettre quelquefois de distinguer les mélanges contenant des vins nouveaux. La teinte brunit peu à peu par l'action prolongée de l'ammoniaque, et la liqueur se colore finalement en jaune brun.

Si le vin est très-foncé, violacé ou bleuâtre comme ceux de Roussillon, et si la maturité du raisin a été absolument atteinte, en ajoutant de l'alcali plus concentré, la première goutte détermine d'abord du bleu, quelquefois un précipité bleu, puis la teinte passe, comme ci-dessus, au verdâtre et au brun.

Si le vin était très-vert ou piqué, il faudrait augmenter la dose d'alcali jusqu'à la disparition de la teinte vineuse.

Sulfhydrate d'ammoniaque ammoniacal. — On prépare ce réactif, indiqué par M. Filhol, avec 10 centimètres cubes d'ammoniaque et 8 centimètres cubes de sulfhydrate au dixième par litre d'eau. Le vin est mélangé à volume égal et filtré : le *filtratum* passe verdâtre avec le vin naturel, violacé, lilas ou

bleuâtre avec les vins fraudés. J'ai retiré peu de profit de cette réaction.

Eau de baryte. — Volumes égaux d'eau de baryte saturée à froid et de vin collé ou étendu, donnent après filtration une liqueur vert olive, jaune verdâtre sale, madère (avec le *teinturier*) vieille eau-de-vie (*aramon* de 18 mois). La liqueur filtrée passe au rose lorsqu'on la sature par l'acide acétique, sauf pour le teinturier qui reste chamois après acidulation, et l'aramon, qui devient vert jaunâtre clair. La liqueur filtrée est rouge brun, ou jaune brun avec le vin fernambouc ou au campêche.

Sous-acétate de plomb. — 2 centimètres cubes de vin mélangés à 1 centimètre cube de sous-acétate de plomb marquant 15° Baumé donnent un précipité bleu cendré, bleu verdâtre, vert clair, couleur de carbonate de protoxyde de fer récemment précipité (aramon de 5 mois), gris bleuâtre (*teinturier*). La liqueur qui filtre est entièrement décolorée pour le vin naturel ou mêlé de couleurs végétales; elle passe au contraire rose ou lilas avec le vin au fernambouc, rosée avec celui à la fuchsine. Quoi qu'en disent les auteurs, la couleur du précipité resté sur le filtre ne donne aucune indication certaine, si la matière frauduleuse a été ajoutée dans la proportion maximum de 25 p. 100 de la puissance colorante totale du vin que l'on examine.

Acide sulfureux. — Je ne parle ici de ce réactif que pour relever une erreur grave répétée par divers auteurs. D'après eux, on doit réputer falsifié tout vin dont la matière colorante ne sera pas détruite par l'acide sulfureux. Tout au contraire, tandis que beaucoup de matières végétales se décolorent par cet acide, la couleur du vin s'avive et se conserve au contact d'un grand excès d'acide sulfureux, même après vingt-quatre heures.

Hydrogène naissant. — Le vin étendu d'eau, mis au contact du zinc métallique en présence d'une trace d'acide chlorhydrique, se décolore lentement. Certaines matières colorantes, telles que celles de la baie de phytolacca, disparaissent plus rapidement sous cette influence, et entraînent en même temps la décoloration du vin (Duclaux).

Bioxyde de baryum. — 3 c. cub. de vin collé ou étendu au

rose, acidulés de 5 gouttes d'une solution d'acide tartrique à 5 pour 100 et additionnés de 0^{gr},1 de bioxyde de baryum en poudre, se décolorent presque au bout de 20 à 24 heures. Avec l'hièble, le sureau, la fuchsine, le fernambouc, le campêche, la betterave, la cochenille, la couleur rose ou lilas persiste bien plus longtemps.

§ III. RÉACTIONS PROPRES A RECONNAÎTRE LES MÉLANGES DE VIN ET DE MATIÈRES COLORANTES. — Les réactions précédentes permettent de caractériser la matière colorante du vin; mais si elles ne réussissaient point toutes simultanément, on ne devrait point pour cela conclure à la fraude. Le cépage, l'âge du vin, peuvent faire varier assez quelques-unes de ces colorations, et rapprocher la teinte prise par la liqueur, sous l'influence d'un réactif particulier, de celle que ce même réactif imprimerait au vin mélangé de couleur étrangère. Aussi l'expert ne doit-il jamais conclure à la fraude d'après l'absence *de l'un des caractères ci-dessus*. De même devra-t-il se garder d'affirmer l'addition de telle matière frauduleuse, d'après une seule réaction, même donnée comme réussissant généralement. Une matière colorante quelconque *ne peut être caractérisée que par un ensemble de réactions concordantes*, alors surtout qu'elle sera mélangée à la couleur du vin.

Les caractères donnés par la plupart des auteurs pour reconnaître chacune des matières employées à colorer frauduleusement les vins, se rapportent presque toujours à la matière colorante dissoute dans une solution d'alcool étendu ou de vin blanc. Aussi, presque tout ce qui a été dit sur les couleurs des précipités plombiques, des laques d'alumine, etc., pour permettre de reconnaître ces substances colorantes, n'a aucune valeur, et peut même induire l'expert en erreur, lorsqu'on n'opère plus sur les matières colorantes elles-mêmes, mais bien sur ces substances mélangées entre elles ou ajoutées en petite quantité aux vins rouges, c'est-à-dire dans les conditions mêmes où s'exerce la fraude.

Avec MM. Balard, Wurtz et Pasteur, nous admettons que la fraude n'a point d'intérêt à se faire lorsque l'intensité de coloration supplémentaire qu'elle communique au vin n'est pas 1/8 au moins de l'intensité totale mesurée au colorimètre.

Nous avons toujours opéré, pour notre part, sur des mélanges en proportion connue, et tels que *l'intensité colorante* du vin était rehaussée de 1/8 au minimum, de 1/4 au maximum par l'addition des matières étrangères.

On s'est demandé tout d'abord si l'on ne pourrait, dans la majorité des cas, séparer, dans un mélange, la couleur frauduleusement ajoutée au vin, de la couleur du vin lui-même. Pour cela, plusieurs méthodes ont été indiquées par divers auteurs, mais j'ai hâte d'ajouter qu'aucune d'elles n'est suffisante. Fauré, pharmacien à Bordeaux, observa qu'un vin naturel, riche en tannin, ou bien auquel on ajoute un peu de tannin en solution, et que l'on agite avec de la gélatine en excès, se décolore presque entièrement, tandis que d'après lui les sucs rouges de *sureau, coquelicot, mûre, phytolacca, campêche, fernambouc* passent dans la liqueur filtrée, séparés ainsi de la matière colorante naturelle. D'après ce chimiste, ce caractère permettrait à lui seul de reconnaître la fraude.

J'ai répété l'expérience de Fauré sur les vins les plus variés, avec ou sans tannin, avec le blanc d'œuf en excès, et dans les conditions indiquées par M. Caules, sans pouvoir obtenir ainsi la décoloration complète du vin naturel; mais, comme ces auteurs, j'ai remarqué que par un fort collage la matière colorante qui se précipitait en majeure quantité était celle du vin, tandis que la couleur étrangère n'était en général diminuée qu'en proportion moindre; comme si le collage agissait surtout et tout d'abord sur la matière colorante la plus abondante. Dans la liqueur filtrée, le rapport de la matière colorante étrangère à celle du vin est ainsi notablement augmenté. J'ai mis à profit cette observation dans ma méthode de recherche des substances colorantes frauduleuses ajoutées au vin, non comme les précédents auteurs pour les reconnaître directement par la couleur du *filtratum*, mais pour faire agir le plus souvent les réactifs sur la liqueur ainsi partiellement privée de la couleur naturelle du vin et proportionnellement enrichie en matière frauduleuse. Je suis arrivé ainsi à augmenter d'une façon très notable la sensibilité de chacune des réactions que j'indique plus loin.

Pour séparer du vin les couleurs frauduleuses, on avait

fondé quelque espoir sur la différence de leurs coefficients de diffusion dans l'eau. Shrader recommande de faire descendre lentement, au moyen d'un fil, le vin contenu dans une fiole à goulot étroit, au fond d'un vase de verre rempli d'eau distillée. Si le vin a été artificiellement coloré, les couleurs étrangères se diffusent, dit-il, en général plus rapidement que celle du vin. Des expériences comparatives faites avec du vin naturel et du vin suspect peuvent donner ainsi quelques indications. D'un autre côté, si l'on pipette les couches les plus extremes de la zone colorée, on y trouvera une plus grande quantité de couleur étrangère. J'ai répété ces expériences, mais je n'ai, pour ma part, jamais réussi à tirer rien de bon de ces tentatives de diffusion du vin, faites avec grand soin.

D'après le docteur A. Facon, si l'on mélange du vin suspect avec son poids de bioxyde de manganèse en poudre, qu'on agite et qu'on filtre, on obtiendra, si le vin est naturel, une liqueur incolore ; si le vin est fraudé, une liqueur rouge, rose ou violette, sur laquelle on pourra, dit-il, aisément reconnaître les caractères de la matière étrangère. Je dois malheureusement ajouter qu'ayant opéré d'après les indications précédentes sur des vins fraudés pour 1/8 à 1/4 de leur intensité avec la cochenille, le fernambouc, le phytolacca, le sureau, etc., faisant varier les quantités de manganèse, saturant ou non les vins par les alcalis, j'ai toujours obtenu la décoloration, jusqu'au jaune paille ou à peu près, des vins fraudés traités par cette méthode.

L'un des procédés les moins imparfaits pour séparer du vin les matières colorantes frauduleuses consiste à les mettre en présence de la laine ou même de la soie différemment mordancée. Plusieurs matières colorantes, le campêche, le fernambouc, la cochenille, la fuchsine, l'indigo, se précipitent sur les fibres animales, et d'autant plus abondamment que l'on renouvelle la liqueur suspecte. Les mordants les plus employés sont : l'acétate d'alumine, l'alun mêlé de crème de tartre, l'oxychlorure d'étain. J'ai réussi à obtenir ainsi quelques bons caractères différentiels que j'indique plus loin, mais il est impossible de généraliser cette méthode, comme je l'avais d'abord espéré. De très-nombreuses recherches que j'ai faites à cet égard, il ré-

sulte qu'on ne peut ainsi reconnaître à peu près *aucune des matières colorantes des fruits ou des fleurs à sucs rouges*. Toutefois, en mordançant à l'acide tartrique la soie décreusée, fixant la couleur, lavant la floche, puis la portant à 100° après avoir fait agir sur elle divers réactifs, et principalement l'ammoniaque, l'eau de chaux, les chlorures de calcium, de zinc, de fer, les sels de cuivre, de mercure, d'étain, j'ai découvert un petit nombre de réactions qui permettent de caractériser quelques substances colorantes. Je les mentionne plus loin.

M. Gautier indique dans un tableau synoptique les colorations des vins naturels ou fraudés, dans une proportion telle que la couleur étrangère ajoutée représentait le quart de l'intensité colorante du liquide résultant. Pour cela, on mesurait au colorimètre le coefficient colorimétrique du vin naturel et celui de la matière frauduleuse préalablement dissoute dans de l'eau alcoolisée à 10 pour 100. Puis ne tenant compte que des intensités relatives des deux liqueurs, on mélangeait le vin à la matière colorante, à raison de 4 parties de couleur de vin pour une partie de couleur étrangère. La liqueur artificielle ainsi obtenue était ensuite collée de la façon suivante : on ajoutait au vin le dixième de son volume d'une solution de blanc d'œuf, battu avec une fois et demie son volume d'eau. On agitait quelques minutes et l'on jetait sur un filtre. La liqueur filtrée, relativement enrichie de couleur étrangère, était alors soumise à l'action des divers réactifs indiqués plus haut : carbonate de soude, ammoniaque, eau de baryte, borax, acétate d'alumine, de plomb, bioxyde de baryum, etc. Ce sont les diverses colorations ainsi obtenues que l'auteur a réunies dans un même tableau ; mais il ne saurait que bien difficilement servir de guide à l'expert mis en présence d'un vin suspect.

Dans la seconde partie de ce mémoire, nous ferons connaître la marche systématique à suivre pour reconnaître la nature des matières colorantes étrangères ajoutées au vin.

(*A suivre.*)

Note sur la théorie atomique; par M. EDM. BOURGOIN.

Mon mémoire sur l'*atomicité comme principe de classifi-*

cation a été l'objet de critiques auxquelles je n'ai pas répondu ici, ces critiques ayant été publiées ailleurs (1).

La présente note n'a pas pour but de réfuter ces attaques aussi peu justifiées que peu fondées; je veux seulement repousser quelques allégations qui me sont gratuitement attribuées et contre lesquelles je désire prémunir le lecteur.

C'est ainsi qu'on me fait dire que toutes les formules atomiques dérivent des formules typiques de Gerhardt. Je n'ai rien dit de semblable dans mon mémoire.

J'ai émis l'opinion que l'existence des corps incomplets est un embarras pour la théorie, et j'ai pris comme exemple l'aldéhyde, corps dans lequel, dit-on, toutes les atomicités sont satisfaites. On me répond que ce n'est pas là un argument contre la théorie atomique; sans doute, mais c'est une objection contre l'atomicité des éléments, ce qui n'est pas précisément la même chose. Dans mon travail, je ne me suis occupé que de l'atomicité telle que je la comprends, et non pas de la théorie atomique considérée dans son ensemble.

J'ai critiqué l'opinion de ceux qui prétendent que l'atome est représenté tantôt par un volume, tantôt par un demi-volume ou deux volumes. On s'imagine dès lors que les poids atomiques des corps simples sont, d'après moi, proportionnels aux densités gazeuses : je n'ai jamais, pour mon compte, admis une semblable proposition, par la raison bien simple que je ne crois pas plus aux atomes des atomistes qu'à la théorie atomique elle-même. La question est plus haute.

En effet, dans l'état actuel de nos connaissances, on peut penser que les corps simples, par exemple, sont formés de particules vibrantes, homogènes, très-petites, pouvant varier dans leur masse comme dans leurs mouvements, lorsqu'elles viennent à réagir les unes sur les autres.

D'autre part, la théorie atomique est une théorie arriérée, pleine de contradictions et qu'on n'a pas même su ou pu mettre à la hauteur des récents progrès de la science. C'est

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXV, p. 540, et t. XXVI, p. 61 et 114.

ainsi, pour ne citer qu'un exemple, que la thermodynamique, cette admirable conquête moderne, est restée pour elle à l'état de lettre morte. Et cependant, à mon sens, tout l'avenir de la chimie est là, et non point dans des conceptions vagues, dans des échanges d'atomicités problématiques, dans des formules graphiques qui cependant ne manquent pas d'élégance et qui présentent quelques commodités de langage.

Sur une transformation de l'oxalate d'ammoniaque;
par M. G. FLEURY.

Ayant eu occasion d'employer une solution étendue d'oxalate d'ammoniaque pour le dosage volumétrique de la chaux, j'ai remarqué qu'elle perdait graduellement son action réductrice sur le permanganate de potasse. Sa réaction à l'égard du chlorure de calcium devenait en même temps très faible. Au bout d'un mois et demi, la liqueur, qui n'avait pas été exposée à la lumière directe du soleil, ne contenait plus d'oxalate d'ammoniaque. On l'évapora à une douce chaleur : le résidu, très-faible eu égard à la quantité de sel préexistante, était blanc, alcalin; il faisait effervescence avec l'acide chlorhydrique; c'était du carbonate d'ammoniaque. Une partie de ce sel avait dû disparaître pendant l'évaporation.

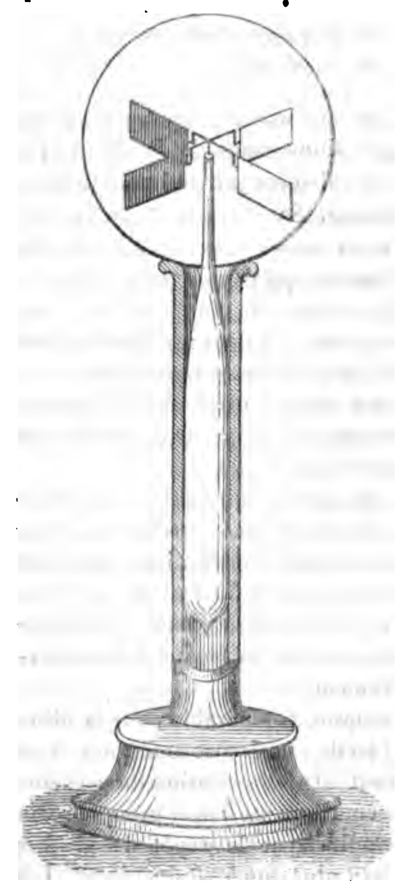
Il ressort de cette observation que lorsqu'on fait une série de dosages volumétriques de chaux, on ne doit point employer une solution d'oxalate d'ammoniaque. Une solution concentrée du même sel éprouve vraisemblablement une altération semblable; celle qui nous sert de réactif présente une légère réaction alcaline, mais la présence du carbonate d'ammoniaque n'y a pas été décelée autrement.

Une solution d'oxalate de potasse, comparable pour la dilution à la précédente, a été l'objet de recherches analogues. Sous le volume de 20^{cc}, elle réduisait 10^{cc},9 de solution de permanganate. Abandonnée à elle-même dans un flacon presque plein pendant 54 jours, elle s'est troublée par le dépôt de plaques membraniformes, et ne réduisait plus que 5^{cc},3 du réactif. Les plaques, vues au microscope, paraissent constituées par des

granulations réunies en chapelet. La solution d'oxalate de potasse n'est donc guère plus stable que celle du sel ammoniacal.

Sur l'action mécanique de la lumière; radiomètre;
par M. Crookes.

M. Crookes a exposé l'année dernière à la Société royale de Londres des expériences originales sur l'action mécanique de la lumière. Tout récemment, il a fait sur ce même sujet à l'Institution royale de la Grande-Bretagne une lecture importante que la rédaction de la *Revue scientifique* a publiée dans le nº 4 de cette année. Cette question a vivement intéressé les savants français; aussi croyons-nous devoir donner à nos lecteurs quelques renseignements sur les faits nouveaux découverts par le physicien anglais.



Il résulte des recherches de M. Crookes que la lumière, comme la chaleur, l'électricité, le magnétisme, la gravitation et l'action chimique, peut se transformer en mouvement; c'est à l'aide d'un instrument qu'il nomme *radiomètre* que ses expériences ont été exécutées.

L'auteur a obtenu d'abord certains phénomènes en présence des corps lumineux.

Ainsi, en prenant deux tubes de verre terminés par une boule et contenant chacun un petit morceau de moelle de sureau suspendu horizontalement à l'aide d'un long fil de soie, il a observé qu'en approchant de l'une de ces boules remplie d'air une bougie allumée, la moelle de sureau était attirée peu à peu et suivait la bougie dans son mouvement autour de la boule. Lorsque la boule ne contient pas d'air, ce sont des répulsions qui se produisent. Si l'on approche un morceau de glace de la moelle du sureau qui a été repoussée par la bougie allumée, on remarque que la moelle est attirée; elle suit la glace dans le cercle qu'on lui fait décrire, comme une aiguille aimantée suit un morceau de fer. C'est la répulsion déterminée par le rayonnement qui, d'après M. Crookes, explique ces phénomènes.

Pour rendre évidents les plus légers mouvements, M. Crookes a imaginé un pendule suspendu dans le vide, et dont l'image est projetée sur un écran au moyen de la lumière électrique. L'approche d'une bougie allumée imprime au disque une impulsion véritable.

Nous ne rappellerons pas les nombreuses tentatives de l'auteur et les divers appareils qu'il a imaginés. La figure ci-contre (1) montre la disposition qu'il a adoptée. Deux fils de verre très-fins (2), se croisant en leur milieu, lequel pose sur une pointe d'aiguille, portent à leurs extrémités des disques ou ailettes minces de moelle de sureau, noircis sur une de leurs faces seulement, et disposés de manière que les faces noircies sont toutes tournées du même côté. L'aiguille pivote dans une petite chape de verre, les fils et les ailettes s'équilibrent de telle sorte que la plus légère impulsion suffit pour les mettre en mouvement. L'ensemble est renfermé dans un globe de verre où le vide peut être fait très-exactement.

Si l'on approche une bougie du radiomètre, le mouvement a lieu aussitôt. Si on l'expose en plein à la lumière électrique, le mouvement devient si rapide, qu'on ne pourrait le suivre

(1) Nous devons la communication de cette figure à l'obligeance de la rédaction le journal *la Nature*, publié à la librairie Masson.

(2) *Revue scientifique*, n° 4, 1876.

des yeux, si l'on n'avait pas le soin de donner aux quatre ailettes de sureau des formes un peu différentes. L'appareil fait, sans doute, plusieurs centaines de tours par seconde, puisqu'une seule bougie suffit pour lui faire faire quarante tours par seconde. Si l'on fait varier le nombre des bougies, la distance restant la même, la vitesse de la rotation dans un temps donné est proportionnelle au nombre des bougies.

Le radiomètre peut être disposé de manière à entrer en mouvement sous l'influence d'une lumière très-faible, et à rendre ce mouvement facile à distinguer. On prend pour cela un radiomètre à six branches avec un miroir au centre. La couleur de la lumière n'exerce pas une action très-forte sur le mouvement. Si l'on interpose sur le passage du rayon un vase de verre plein d'eau, la vitesse diminue sensiblement et n'est plus qu'environ le quart de la vitesse initiale.

Si l'on construit un radiomètre avec un corps bon conducteur de la chaleur, un métal, par exemple, l'action de la chaleur obscure est différente; cela est dû sans doute à ce que le métal est bon conducteur de la chaleur. Lorsqu'il absorbe de la chaleur, il tourne dans un sens; lorsqu'au contraire il dégage de la chaleur, il se meut en sens contraire.

M. Crookes semble avoir mis en évidence une différence dans le mode d'action de la lumière et celui de la chaleur rayonnante. La chaleur paraît agir sur une substance blanche absolument comme sur une substance recouverte de noir de fumée; les deux ailettes sont repoussées avec la même force. Les rayons lumineux repoussent la substance noire avec plus d'énergie que la face blanche.

MM. Alvergniat frères ont observé qu'un radiomètre composé de lamelles moitié argent et aluminium, chauffé à 440° pour en compléter le vide, est devenu insensible à toute radiation, lumière ou chaleur obscure. Un radiomètre à lamelles métal et mica non noirci, lorsque le vide était fait, tournait très-facilement en approchant une allumette du globe; en le chauffant très-fortement et en continuant de faire le vide, il est devenu beaucoup moins sensible; il a fallu la pleine lumière du soleil pour le mettre en mouvement. Mais ce radiomètre, très-peu sensible à la lumière, a conservé une grande

sensibilité à la chaleur obscure : l'échauffement produit par la main suffit pour lui faire prendre son mouvement de rotation très-rapidement et en sens contraire.

Les faits récemment constatés sur des radiomètres ordinaires et sur des radiomètres de types nouveaux permettent de supposer que les mouvements de ces appareils sont dus à la radiation lumineuse ou calorifique.

Dans une communication faite à l'Académie des sciences le 11 septembre dernier, M. Crookes déclare que la plupart des expériences sur le radiomètre publiées depuis quelques mois avaient été faites par lui, *mais qu'elles n'ont pas encore été publiées* bien qu'il les ait déjà communiquées à la Société royale de Londres. Ainsi il affirme que les radiomètres de MM. Alvergniat et Gaiffe ne diffèrent en rien de ceux qu'il a fait construire et qu'il a décrits dans son mémoire (non publié) du 10 février 1876. Il en est de même, ajoute-t-il, de l'expérience de M. Ducretet et du radiomètre de M. Fonvielle.

En ce qui concerne les causes de la rotation des ailettes dans son radiomètre, M. Crookes rappelle les interprétations de MM. Fonvielle, Fizeau, Ledieu et Hirn et il dit avoir montré dans ses mémoires que, si l'une ou l'autre de ces théories répondait à quelques-uns des phénomènes observés, il n'était pas aussi facile d'en trouver une qui pût satisfaire à toutes les conditions du problème. P.

Note à propos de la communication de M. Gélis sur l'emploi des sulfures alcalins pour le dépilage des peaux;
par M. BÉNARD (1).

M. Bénard a eu l'occasion de constater, il y a plusieurs années, que dans les ateliers d'un industriel d'Amiens, où l'on traitait quatre à cinq mille peaux, par semaine, on faisait usage pour le dépilage des peaux, d'une pâte à l'orpin et à la chaux. Il fit connaître à cet industriel la composition de l'orpin, ses

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIV, p. 218.

propriétés vénéneuses, les dangers de son emploi et les observations si intéressantes de M. Boudet sur cette pâte dépilatoire.

La pâte proposée par M. Boudet, et qui est composée de sulfure de sodium, de chaux vive, d'amidon et d'eau, étant d'un prix trop élevé, M. Bénard employa diverses substances et enfin fixa son choix sur le sulfhydrate de sulfure de calcium, qui est d'une parfaite innocuité et qu'on obtient à peu de frais en faisant usage de résidus sans valeur provenant de certaines industries locales.

Lorsqu'on vint me consulter, dit M. Bénard, on avait déjà fait dépiler 11,800 peaux de moutons d'Algérie avec la pâte arsenicale, et la dépense avait été de 436 fr. 60 c.

Avec le sulfhydrate calcique vert, on a fait dépiler comparativement 11,280 peaux de même provenance, et la dépense ne s'est élevée qu'à 163 fr. 56 c., soit 37 fr. pour 1,000 peaux dans le premier cas et 14 fr. 50 c. dans le second ; l'économie est, comme on le voit, de près des trois cinquièmes par mon procédé. De plus, en employant le perfectionnement que j'ai apporté depuis à la préparation du sulfhydrate calcique, la dépense est réduite à 10 fr. 10 c. pour 1,000 peaux, ce qui constitue un bénéfice de 26 fr. 90 c., comparativement au procédé à l'orpin.

Quant aux résidus sans valeur que je fais intervenir dans la préparation de la nouvelle pâte et qui font tout le mérite industriel de mon procédé, on les trouve dans tous les grands centres de population. D'ailleurs, dût-on être obligé d'aller chercher à 50 ou même à 100 kilomètres la pâte toute préparée, elle offrirait encore à celui qui l'emploierait un bénéfice pécuniaire, sans compter l'avantage inappréciable de proscrire de son établissement une substance vénéneuse au premier chef et de la remplacer par une autre tout à fait inoffensive.

Il importe de faire remarquer en outre que la pâte au sulfhydrate calcique vert, soit à cause de son degré de saturation, soit par sa nature même, pénètre beaucoup plus promptement les peaux que la pâte à l'orpin.

Il n'est pas jusqu'aux résidus mêmes et de la préparation du sulfhydrate calcique et de la dépilation qui ne puissent être utilisés au profit de l'agriculture, tandis que celui du procédé

à l'orpin est encore une cause d'insalubrité dans les eaux où on le jette. En effet, M. Bussy, en faisant des expériences à l'occasion d'un rapport dont il était chargé par le Conseil de salubrité, a obtenu des taches arsenicales en soumettant à l'appareil de Marsh non-seulement du limon recueilli au fond de la rivière de Bièvre, dans laquelle était versé le résidu ayant servi à l'ébourrage, mais même du limon recueilli au fond de la Seine sous le pont d'Austerlitz (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. VII, page 78).

La conclusion naturelle de cette note est que la pâte dépilatoire à l'orpin (ou sulfure contenant jusqu'à 94 pour 100 d'acide arsénieux) n'a plus de raison d'être et que l'administration peut, sans nuire aux intérêts de l'industrie, en interdire l'usage dans l'ébourrage et le dépilage des peaux, arts qui désormais, grâce à la nouvelle pâte au sulfhydrate calcique, ne seront plus rangés parmi les arts dangereux.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Nouveau procédé d'extraction du gallium; propriétés physiques et chimiques de ce métal; par M. Lecoq de Boisbaudran.

J'ai récemment simplifié et beaucoup abrégé la préparation du gallium en opérant comme suit :

1° Le minerai est, suivant sa nature, dissous dans l'eau régale, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. On traite la liqueur à froid par des lames de zinc; on filtre alors que le dégagement d'hydrogène est encore assez notable, puis on chauffe le liquide avec un grand excès de zinc. Le dépôt gélatineux est lavé et repris par l'acide chlorhydrique. On chauffe la nouvelle liqueur avec un excès, et l'on obtient un second précipité gélatineux.

Jusqu'ici, la marche est identique à celle du procédé précédent. (Voir ce recueil, t. XXIV, p. 35.)

2° Dans la solution chlorhydrique du second précipité formé par le zinc, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; on

filtre, on chasse l'hydrogène sulfuré; enfin on fractionne par le carbonate de soude, en s'arrêtant dès que la raie Ga α 417,0 cesse d'être visible avec la solution chlorhydrique du précipité.

3° Les oxydes (ou sous-sels) sont repris par l'acide sulfurique; la solution est évaporée avec précaution jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus, ou presque plus, de vapeurs blanches sulfuriques. On laisse refroidir; on agite avec de l'eau qui dissout la masse au bout d'un temps variant de quelques heures à une couple de jours.

La solution de sulfate à peu près neutre est étendue de beaucoup d'eau et portée à *l'ébullition*. On sépare le sous-sel de gallium par filtration *à chaud*.

4° Ce sel basique est dissous dans un peu d'acide sulfurique et la liqueur est additionnée d'un petit excès de potasse caustique, de façon à ne pas dissoudre le gallium, mais à laisser le fer. On filtre. Un courant prolongé de gaz carbonique précipite ensuite l'oxyde de gallium.

5° Cet oxyde est repris par le moins possible d'acide sulfurique; on ajoute un petit excès d'acétate d'ammoniaque légèrement acide, puis on fait passer de l'hydrogène sulfuré. Dans ces conditions, le gallium ne se précipite pas, ainsi qu'il sera dit dans une communication ultérieure.

6° La liqueur acétique est filtrée, étendue d'eau et portée à l'ébullition. La plus grande partie du gallium se précipite. On filtre *à chaud*.

L'eau mère, concentrée et bouillie avec de l'eau régale (afin de détruire les sels ammoniacaux) est réunie aux autres résidus du gallium.

7° Le précipité formé à chaud dans la liqueur acétique est repris par l'acide sulfurique; on ajoute un léger excès de potasse caustique et l'on filtre.

8° La solution potassique est électrolysée. On détache facilement le gallium métallique de la lame de platine en pressant celle-ci entre les doigts, sous l'eau tiède.

9° On maintient le métal, pendant une demi-heure environ, à 60 ou 70°, dans de l'acide nitrique (*bien exempt de chlore*) étendu de son volume d'eau; après lavage, il peut être considéré comme pur.

Les divers résidus gallifères, provenant des manipulations n° 2 à 9, sont mêlés et traités d'abord par le carbonate de soude fractionné, pour séparer la majeure partie du zinc, de l'alumine, etc., puis par la potasse pour enlever le fer. Le produit est réuni à celui de l'opération n° 2.

Quand on parvient à un résidu contenant peu de gallium et beaucoup de fer, le plus simple est de traiter par le zinc à chaud, à l'abri de l'air; la majeure partie du fer reste en solution.

Sur les propriétés physiques du gallium.

J'ai récemment préparé un peu plus d'un demi-gramme de gallium pur. A l'état liquide, ce métal est d'un beau blanc d'argent; mais en cristallisant, il prend une teinte bleuâtre très-prononcée et son éclat diminue notablement.

En opérant convenablement la solidification du gallium surfondu, on obtient des cristaux isolés : ce sont des octaèdres basés que je m'occupe de mesurer.

Dans un premier essai (avril 1876), le point de fusion avait été trouvé compris entre 29 et 30° environ, soit à peu près + 29°,5. Je viens d'examiner six échantillons de gallium *successivement* électrolysés *d'une même solution*. Les métaux étrangers, supposés présents, devaient se distribuer inégalement entre les diverses fractions recueillies. J'ai trouvé que le point de fusion était en moyenne 30°,15.

En mai 1876, j'essayai de mesurer la densité du gallium sur un échantillon de 6 centigrammes; j'obtins 4,7 à 15° (et relativement à l'eau à 15°). La moyenne des densités de l'aluminium et de l'indium étant 4,8 à 5,1, le poids spécifique provisoirement trouvé pour le gallium paraissait pouvoir s'accorder assez bien avec une théorie plaçant ce métal entre l'indium et l'aluminium.

Cependant les calculs établis par M. Mendeleef pour un corps hypothétique, qui semble correspondre au gallium (du moins d'après plusieurs de ses propriétés), conduisaient au nombre 5,9.

En chauffant fortement le métal et le solidifiant dans une atmosphère sèche, j'obtins des densités plus élevées, variant

néanmoins de 5,5 à 6,2, tant que le poids des prises d'essai ne dépassa pas quelques centigrammes.

Je viens enfin d'opérer avec 58 centigrammes de gallium provenant de la réunion des six échantillons dont il est parlé plus haut, et j'ai trouvé une densité égale à 5,956.

Il n'est pas besoin d'insister, je crois, sur l'extrême importance qui s'attache à la confirmation des vues théoriques de M. Mendeleef concernant la densité du nouvel élément.

Réactions chimiques du gallium. — Les solutions du gallium *pur*, additionnées d'acétate acide d'ammoniaque, ne sont pas troublées par l'hydrogène sulfuré; mais, s'il y a du zinc, le sulfure de ce métal se charge de gallium, sans cependant en priver complétement la liqueur.

Si les sels de zinc ne sont pas assez abondants pour entraîner du premier coup tout le gallium précipitable par l'hydrogène sulfuré, il faut en ajouter par petites portions jusqu'à ce que les produits ne donnent plus au spectroscope la raie Ga α 417,0. Il ne reste alors dans la liqueur que des traces très-faibles de gallium. En opérant ainsi, la teneur des précipités paraît se maintenir d'abord presque constante, ou du moins baisser lentement, pour diminuer ensuite de plus en plus rapidement : elle ne semble donc pas être seulement fonction de la richesse de la liqueur. N'y a-t-il pas là l'indication d'une combinaison entre les deux substances, ou plus probablement peut-être d'une attraction de surface analogue à la fixation d'une matière colorante sur un mordant?

On sait que les sels de zinc légèrement acides sont précipités par l'hydrogène sulfuré, l'action étant limitée par la mise en liberté de l'acide fort. Si l'expérience est faite avec un chlorure de zinc contenant du gallium, une quantité notable de ce métal est entraînée dans le sulfure de zinc.

Ainsi que je l'avais annoncé, une solution ammoniacale de sels de gallium et zinc est précipitée par le sulfhydrate d'ammoniaque. Un excès du réactif n'enlève pas le gallium, à moins cependant que le sulfure de zinc ne soit en assez petite quantité pour être lui-même dissous. Les choses se passent différemment quand le sel de gallium est *pur*. La solution ammo-

niacale n'est pas alors troublée par le sulfure d'ammonium. Si l'on fractionne la précipitation d'une solution neutre ou légèrement acide de chlorures de zinc et gallium par du sulfure d'ammonium contenant de l'ammoniaque libre, le gallium se rencontre dans les premiers produits. Une solution ammoniacale de zinc et gallium étant soumise au même traitement, on voit le gallium s'accumuler au contraire dans les derniers précipités.

Sur la siliciuration du platine et de quelques autres métaux,
par M. BOUSSINGAULT.

On sait que le platine, chauffé à un feu de forge, dans un creuset brasqué avec du charbon de bois, fond en un culot cristallin et fragile à ce point qu'il est facile de le pulvériser. Cette fusion fut opérée pour la première fois dans le laboratoire d'Arcueil, par Collet-Descotils, qui considéra le régule obtenu comme un carbure. Plus tard je trouvai que le platine fondu au contact du charbon contenait du silicium dont j'attribuai l'origine aux cendres siliceuses de ce combustible. Berzélius confirma ce résultat en admettant que du carbone uni d'abord au métal exerçait ensuite une action réductrice sur l'acide silicique du creuset. Ainsi, dans l'opinion de l'illustre chimiste suédois, la siliciuration présentait deux phases distinctes : carburation préalable du platine, réaction du carbone combiné sur la silice.

Dans les expériences que je fis autrefois, la présence du silicium avait été mise hors de doute. En traitant le régule par l'eau régale, on en retira de la silice; mais le carbone, en supposant qu'il en existât, pouvait avoir été brûlé par le réactif; son absence dans le métal n'était donc pas suffisamment établie; de nouvelles recherches devenaient nécessaires pour décider si réellement du platine carburé se trouvait uni au platine siliciuré.

Les matériaux employés pour brasquer les creusets ont été, d'un côté, du charbon de bois, du graphite presque pur; du charbon de sucre, ne laissant pas de résidu appréciable, quand

il est convenablement préparé; de l'autre, de la silice pure dérivant du fluorure de silicium, quand il s'agissait de préparer des brasques silicifères.

Dans la première partie de ce travail, j'ai constaté l'augmentation de poids que le platine et quelques autres métaux éprouvent quand on chauffe à une température très-élevée, dans une brasque formée d'un mélange de charbon et de silice, de manière à obtenir un culot.

Voici le résumé de ces expériences rapportées à 100 de métal :

Platine.	2,2 à 5,9
Iridium.	3,7 à 7,0
Palladium.	3,4
Ruthénium.	2,1

Les trois derniers métaux avaient été préparés par M. Henri Deville. Cette augmentation de poids du platine pendant sa cémentation ou sa fusion dans une brasque silicifère, je l'ai attribuée au silicium. Pour savoir si le platine siliciuré est réellement exempt de carbure, on l'a placé dans un tube de porcelaine maintenu au rouge vif et traversé par un courant d'oxygène; dans aucun cas on n'a recueilli d'acide carbonique dans les appareils condenseurs. Toujours le métal a augmenté de poids, par suite d'une oxydation du silicium qui y était combiné.

Des faits observés dans le cours de ces recherches il résulterait :

1° Que, dans les conditions où l'on a opéré, le platine, le palladium, l'iridium, le ruthénium, chauffés au rouge dans du charbon, n'ont pas été carburés;

2° Qu'à une température très-élevée la silice est réductible par le carbone;

3° Que, dans un mélange de charbon et de silice (brasque silicifère) chauffé au blanc, et dans lequel on introduit du platine pour le transformer en siliciure, ou à travers lequel on dirige un courant de chlore pour obtenir du chlorure silicique, le platine, le chlore n'exercent pas une action de présence déterminant la réduction de la silice, que leur rôle se borne à

s'emparer du silicium, au fur et à mesure qu'il est mis en liberté par le carbone;

4° Que si, en calcinant à une haute température de la silice mêlée à du charbon, on ne trouve pas de silicium libre dans le mélange après son refroidissement à l'abri de l'air, c'est que, pendant la calcination, ce métalloïde est entraîné par des gaz dans lesquels domine probablement l'oxyde de carbone, sa stabilité ne paraissant pas absolue; et la preuve, c'est qu'on parvient à le saisir en maintenant au-dessus de la brasque d'où il émane, à une distance de 1 centimètre, une lame en platine qui le retient à l'état de siliciure.

Recherches chimiques sur la végétation. Fonctions des feuilles. Origine du carbone; par M. CORENWINDER. — On sait que d'après les expériences de Th. de Saussure, les feuilles des plantes confinées dans une atmosphère privée d'acide carbonique s'altèrent rapidement et meurent si l'on persiste à les maintenir dans ce milieu défavorable.

L'auteur a introduit dans un ballon tubulé une branche de jeune figuier portant des feuilles à peine ouvertes et des bourgeons. A l'aide d'un courant d'air pur non interrompu, il a enlevé l'acide carbonique produit par ces jeunes organes pendant la nuit et pendant le jour. La branche n'était pas séparée du figuier qui végétait avec vigueur. Au bout de quarante jours, les feuilles qui étaient en dehors du ballon avaient acquis leur développement normal, tandis que celles qui étaient privées d'acide carbonique commençaient à s'altérer et elles étaient restées fort petites. On pourrait donc conclure de cette expérience, comme des expériences antérieures de Saussure et d'autres observateurs, que, pour exister, les feuilles des plantes doivent absorber de l'acide carbonique par leur surface extérieure.

M. Corenwinder a répété la même expérience sur un arbre de grandes dimensions, un marronnier qui avait 5 à 6 mètres d'élévation, et il a constaté des résultats différents de ceux qui précèdent; contrairement à ce qui s'était passé dans l'expérience sur le jeune figuier, *les feuilles confinées ne furent pas arrêtées*

dans leur développement. A la fin de l'expérience, elles étaient même plus avancées que celles qui, ayant végété à l'air libre, avaient pu s'approprier l'acide carbonique de l'atmosphère.

Il faut donc conclure de cette observation que les feuilles des arbres en pleine végétation peuvent non-seulement acquérir du carbone par leur surface, mais qu'elles ont aussi la propriété de s'assimiler le carbone contenu dans l'acide carbonique qui circule dans leurs tissus.

Sur une nouvelle classe de matières colorantes; par M. LAUTH. — M. Lauth s'est servi, pour la production de ces nouveaux produits, de diamines aromatiques qu'on obtient en réduisant le dérivé nitré provenant de la combinaison acétylique des bases organiques. Ainsi, on prépare avec l'aniline l'acétanilide, puis la nitracétanilide et la nitraniline. En réduisant la nitraniline par le fer et l'acide acétique, ajoutant un excès de chaux au mélange et distillant, on obtient la phénylène-diamine (1). On introduit ensuite dans ce composé un nouvel élément, le soufre, en chauffant la diamine avec son poids de soufre à 150-180°; on reprend par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, et l'on filtre pour éliminer le soufre en excès; la liqueur ainsi obtenue donne, avec les agents oxydants, de magnifiques couleurs cristallisées violet bleu.

En faisant réagir sur 20 grammes de chlorhydrate de phénylène-diamine dissous dans 20 grammes d'acide chlorhydrique, 4,000^{cc} d'eau saturée d'hydrogène sulfuré puis 500^{cc} de perchlorure de fer en dissolution au $\frac{1}{10}$, on obtient un produit cristallisé.

Ce violet nouveau est une très-belle matière colorante bleue. A l'état sec, elle est d'un vert mordoré sombre; on l'obtient facilement cristallisée en longues houppes ou filaments

---

(1) On donne le nom de *phénylène* au composé C^6H^4 qu'on n'a pas encore isolé, mais dont on connaît des dérivés. Les trois phénylènes-diamines connues $C^6H^8Az^2 = C^6H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}$, dérivent par réduction des trois nitranilines. P.

soyeux, elle est très-soluble dans l'eau pure; la solution dans la soude alcoolique est d'un magnifique rouge fuchsine. La soude ajoutée à la dissolution du violet donne naissance à un précipité brun qui est la base de la nouvelle matière colorante.

Les agents réducteurs décolorent complétement les dissolutions du nouveau corps. Les agents oxydants les détruisent assez rapidement.

La nouvelle matière colorante est, comme la plupart de ses congénères, capable de donner par substitution d'autres dérivés colorés : ainsi, soumise à l'action de l'aldéhyde, de l'iodure de méthyle etc., elle se transforme en bleus de plus en plus verts, d'une grande pureté et qui présentent ce caractère nouveau qu'ils sont solubles dans l'eau et se fixent en teinture par la simple immersion de la fibre dans le bain; cette propriété est très-intéressante.

Sur l'alizarine nitrée, par M. Rosenstiehl. — Pour préparer abondamment la nouvelle substance, on verse de l'alizarine en pâte du commerce dans de grands flacons de verre, on en couvre les parois par une agitation convenable; on fait égoutter et sécher. Le verre est ainsi garni d'une mince couche d'alizarine. On remplit alors les flacons de vapeurs nitreuses; on bouche et, après quelques minutes, la couleur de l'alizarine change et les gaz se décolorent. On détache alors le contenu du flacon avec de l'eau qui laisse un résidu formé d'alizarine non modifiée et de la nouvelle matière qui teint les mordants d'alumine en orangé.

On opère une première séparation en transformant le produit en sel de soude, qui, soluble dans l'eau pure, l'est au contraire très-peu en présence d'un léger excès d'alcali. La matière colorante, mise en liberté par un acide, est purifiée par une série de cristallisations dans le chloroforme.

Ce produit a une composition qui correspond à celle de l'alizarine mononitrée $C^{28}H^{7}(AzO^{4})O^{8}$. Cristallisée dans le chloroforme, elle se présente sous la forme de paillettes orangées à reflets verts. Elle est un peu soluble dans l'eau chaude

qu'elle colore, soluble dans différents dissolvants neutres, les acides acétique et sulfurique.

Elle se sublime en se détruisant en grande partie, en petites paillettes jaunes à reflets verts. Sa solution dans les alcalis est violet rouge.

L'auteur a obtenu, par réduction de l'alizarine nitrée, deux produits qui se forment successivement, l'un soluble en bleu dans les alcalis et teignant les mordants d'alumine en grenat, l'autre qui colore les dissolutions alcalines en brun et teint l'alumine en couleur de cachou.

Acide acétylpersulfocyanique; par M. DE CLERMONT. — Pour préparer cet acide, on fait bouillir dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant de l'acide persulfocyanique $C^2Az^2H^2S^3$ (1) avec de l'acide acétique anhydre. Par le refroidissement le liquide laisse déposer des cristaux jaunes qu'on obtient sous forme de belles aiguilles, en dissolvant dans l'alcool bouillant et en faisant refroidir ensuite. Ce composé est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther, présente une réaction acide faible, et forme avec l'ammoniaque une solution que précipitent les acides en régénérant le corps primitif. Sa composition est représentée par la formule $C^2H(C^2H^3O)Az^2S^3$, qui est celle de l'acide acétylpersulfocyanique. Dans cette réaction, un atome d'hydrogène de l'acide persulfocyanique est remplacé par C^2H^3O.

Cet acide a été obtenu par MM. Nencki et Leppert en faisant

---

(1) L'*acide sulfocyanique* CAzHS se prépare en décomposant dans un tube de verre le sulfocyanate de mercure desséché par du gaz chlorhydrique ou sulfhydrique sec; l'acide sulfocyanique se condense dans un récipient refroidi sous la forme d'un liquide incolore qui se prend à — 12°,5 en prismes hexagones. C'est de l'acide cyanique dans lequel l'oxygène est remplacé par le soufre.

La solution aqueuse de cet acide à 12,7 p. 100, se colore peu à peu en jaune et laisse déposer des aiguilles d'*acide persulfocyanique*

$$\underset{\text{Acide sulfocyanique.}}{3CAzSH} = \underset{\text{Cyanogène.}}{CAzH} + \underset{\text{Acide persulfocyanique.}}{C^2Az^2H^2S^3}.$$

P.

agir indifféremment l'acide acétique anhydre ou cristallisable sur le sulfocyanure d'ammonium. L'aspect des cristaux et leur solubilité dans l'eau sont les mêmes dans les deux cas.

L'acide acétylpersulfocyanique précipite le sulfate de cuivre et donne un dépôt vert olive, passant au rouge.

La limaille de fer en présence de l'eau et de l'acide acétique à 100°, l'étain divisé et l'acide chlorhydrique transforment rapidement l'acide acétylpersulfocyanique en urée sulfurée, qu'on a obtenue en cristaux et qu'on a pu caractériser par son action sur l'azotate d'argent, le bichlorure de mercure et le chlorure d'étain. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur l'usage de la viande crue; par M. LABORDE. — L'usage de la viande crue s'est généralisé en hygiène alimentaire et en thérapeutique. Nous parlons de la viande *en nature* et non point des nombreuses, trop nombreuses préparations dans lesquelles elle est introduite et incorporée, sous forme de jus ou d'extraits plus ou moins concentrés à des liquides toniques, en général alcooliques, de façon à constituer une boisson réparatrice.

Toutes sortes de viandes ne conviennent pas à l'usage dont il s'agit. Ce sont les viandes dites *noires*, surtout la viande de bœuf, qui sont particulièrement appropriées à cet usage. A défaut de bœuf, le mouton peut lui être substitué; mais si l'on a le choix, c'est au premier qu'il faut donner la préférence. Les parties pourvues de graisse doivent être écartées; cela se comprend d'autant mieux que la cuisson n'a pas à intervenir; il importe en outre de se rappeler que le tissu cellulo-graisseux est le siége de prédilection du cysticerque.

Le morceau le mieux approprié, c'est le *roomsteak*, qui provient du véritable noyau musculaire de la cuisse; là les fibres se prêtent très-bien au râpage dans le sens longitudinal; car le râpage doit-être préféré à tout autre procédé de division. Le hachage, en particulier, enlève à la viande la majeure partie

de son jus sans réaliser un état de division aussi grand que le râpage. Celui-ci se pratique à l'aide d'une lame de couteau de moyenne longueur et très affilée; ce dernier point importe au plus haut degré à la bonne réussite de l'opération; il n'est pas trop d'avoir à cet effet une lame qui coupe presque autant qu'un rasoir. Le morceau de viande sur lequel on opère doit avoir une certaine épaisseur, afin d'offrir au couteau une résistance et en même temps une surface suffisantes; la forme la mieux appropriée à tous ces desiderata est la forme quadrangulaire ou losangique; car le râpage devra s'effectuer sur toutes les faces, dans le sens longitudinal, c'est-à-dire dans le sens naturel de la fibre musculaire. Ajoutons que l'opération s'effectuera plus facilement et mieux si le morceau de viande, tenu par une de ses extrémités, repose sur un plan résistant et légèrement incliné, dans le reste de son étendue.

Le moyen le plus usuel pour faire avaler la viande crue consiste à réduire en pilules ou en bols la viande préalablement râpée, et à rouler ces pilules soit dans la poudre de sucre; soit dans la mie de pain en chapelure. Lorsque les pilules ne peuvent être supportées, il faut administrer la viande sous le masque de potage; et en agissant ainsi on peut la donner à l'insu du malade.

Lorsqu'on prescrit la viande crue dans du bouillon, il faut que celui-ci soit froid; alors la viande râpée ou hachée s'y maintient bien à l'état de division, mais sous cette forme, pour beaucoup de personnes, elle est encore difficile à prendre. M. le Dr Laborde conseille alors d'avoir recours au moyen suivant, comme réunissant tous les avantages désirables. On commence par préparer un potage au tapioca, peu épais, et on le laisse refroidir suffisamment pour qu'il ne puisse exercer sur la viande l'influence d'une cuisson même modérée. Puis la viande étant finement et parfaitement râpée, on la délaye dans une petite quantité de bouillon froid, jusqu'à ce que le mélange soit complet; ce mélange a l'aspect et la consistance d'une belle purée de tomates; il constitue, en réalité, une véritable purée de viande. Il ne reste plus qu'à verser peu à peu le potage au tapioca sur cette purée, en ayant soin de tourner constamment le mélange, à l'aide d'une cuiller. On obtient par ce

moyen un potage parfaitement homogène, avec lequel la viande se trouve si bien dissimulée que la personne qui la mange ne s'en aperçoit pas, si elle n'a pas été préalablement avertie.

T. G.

Sur une nouvelle falsification du sulfate de quinine; par M. le docteur P. Jaillard, pharmacien principal en chef divisionnaire à Alger. — Nous nous empressons de signaler à l'attention publique une nouvelle falsification d'un des produits les plus importants de la matière médicale, du sulfate de quinine, falsification qui, soupçonnée depuis quelque temps par les pharmaciens de notre ville, a été soumise à notre appréciation.

Comme cette falsification est exécutée avec une adresse remarquable et une audace inouïe; comme elle se montre sous les dehors les plus honorables, c'est-à-dire sous l'étiquette, le cachet et le prospectus de la maison Armet de Lisle et Ce; comme, enfin, elle a les apparences les plus convenables et les plus propres à éloigner tout soupçon, nous en avons fait une étude sérieuse qui nous a permis d'en dévoiler le mystère.

D'après nos analyses, on peut la considérer comme produite par l'addition du nitrate de potasse au sulfate de quinine du commerce dans la proportion incroyable de 70 p. 100.

Le mélange qui en résulte, pratiqué avec cette habileté que possèdent les falsificateurs, donne lieu à une matière saline formée de cristaux aiguillés et enchevêtrés, d'un aspect soyeux et tout à fait semblables à ceux du sulfate de quinine pur. Examinée avec soin, on reconnaît qu'elle possède une saveur amère et un peu salée; qu'elle fond en grande partie spontanément dans l'eau ordinaire; qu'elle ne se dissout qu'en faible proportion dans l'alcool à 90°, même bouillant; qu'elle brûle en déflagrant et en laissant un résidu abondant et très-alcalin, qui présente tous les caractères de la potasse; que, traitée par l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, et en présence de la tournure de cuivre, elle dégage d'abondantes vapeurs rutilantes; qu'elle fournit d'ailleurs toutes les réactions du salpêtre et du sulfate de quinine; qu'additionnée de perchlorure

de fer, elle ne prend pas cette coloration *chocolat*, qui indique la présence de l'acide salicylique; enfin que, vue au microscope, elle laisse apercevoir de gros prismes de nitre à côté d'aiguilles fines de sulfate de quinine. Offerte au public dans des flacons de 15 à 30 grammes et à des prix très-modiques, elle constitue une fraude très-coupable et un danger contre lesquels on ne saurait trop se tenir en garde.

On la distingue du sulfate de quinine pur par les moyens suivants : le premier, qui est à la portée de tout le monde, consiste à déposer environ $0^{gr},5$ du sel à essayer sur l'extrémité de la lame d'un couteau et à soumettre cette lame à l'action de la flamme d'une lampe. Si le produit est adultéré par du nitre, il brûle en déflagrant et en laissant un résidu blanc; si, au contraire, il est pur, il brûle avec une flamme fuligineuse et abandonne une pellicule boursouflée de charbon, difficile à détruire. — Le deuxième consiste à introduire dans un tube à essai un gramme de ladite substance avec une solution chlorhydrique de protochlorure de fer, puis à chauffer le tout. Si le médicament est pur, il ne se produit rien. Si, au contraire, il est mélangé avec du salpêtre, le liquide se trouble, prend une coloration verte, puis jaune, et passe ensuite au rouge orange, en abandonnant une matière résineuse de la même couleur. — Plus tard, nous reviendrons sur cette réaction très-sensible, qui nous appartient et qui est spéciale.

Quant au dosage du nitrate de potasse employé, il est trop simple pour que nous nous arrêtions à le décrire en ce moment.

Sur les noyaux de la nèfle du Japon; par M. JAILLARD (1).

Le néflier du Japon, *Mespilus japonica*, appartient à la famille des Rosacées. Il est très-répandu en Algérie, où il est cultivé comme plante d'ornement et comme plante de rapport. Ses fruits, légèrement acidules et sucrés, renferment de grosses

(1) A propos du travail de M. Balland sur la *présence de l'acide cyanhydrique dans les semences du néflier du Japon* (voir ce recueil, t. XXIV, p. 139), M. Jaillard nous prie d'insérer cette note qu'il avait publiée dans l'*Alger médical* de l'année 1874.

graines lisses et brunes dont l'amande possède une saveur excessivement amère et âpre. C'est à cause de cette particularité sans doute que les enfants la dédaignent et qu'on la rejette généralement. C'est là une circonstance heureuse et dont on ne saurait trop s'applaudir, attendu que cette amande, réduite en pâte avec de l'eau, donne lieu à un développement considérable d'acide prussique et d'essence d'amandes amères.

Certaines personnes s'occupent en ce moment de tirer parti de cette propriété et se servent de cette amande pour préparer des liqueurs ou des sirops qui ne sont pas sans agrément, qui rappellent le kirsch ou le sirop d'orgeat, mais qui, d'un autre côté, présentent de grands dangers, surtout si l'on emploie pour les confectionner une trop grande quantité de graines.

Dans ce cas, ces préparations, attrayantes par leur goût et leur odeur, cachent sous ces dehors des propriétés délétères dues à la grande quantité d'acide prussique qu'elles renferment.

Sur la corne de cerf calcinée et le phosphate de chaux des os; par M. HUGUET. — Selon Soubeiran, les « os calcinés entrent dans la préparation de la décoction blanche de Sydenham et pour ce seul usage on en consomme de très-grandes quantités; il faut donner la préférence aux os de mouton, parce qu'ils sont peu cohérents. » Cet auteur admet donc implicitement que la corne de cerf calcinée présente la même composition.

Mais d'autres observateurs ont émis une opinion toute différente de celle de Soubeiran et d'après laquelle la différence de richesse en phosphate des deux produits qui nous occupent est assez considérable pour que non-seulement l'analyse permette de les distinguer l'un de l'autre, mais même de reconnaître leur mélange.

Les résultats que j'ai obtenus ne me conduisent pas à ces conclusions. Par la calcination de la corne de cerf j'ai obtenu dans une première expérience 49,90 p. 100 de résidu et dans une seconde 50,16 p. 100.

J'ai fait plusieurs analyses quantitatives et leur moyenne me conduit au chiffre de 0,9084 de phosphate de chaux, les chiffres extrêmes étant 0,8812 et 0,9372.

J'ai fait simultanément l'analyse de poudres d'os, poudres prises, les unes dans le commerce, les autres que j'avais préparées. Je donne sous forme de tableau le résultat de ces analyses.

Phosphate de chaux :

Os calcinés (commerce)	0,889
— de fémur de mouton	0,892
Os de fémur humain n° 1	0,844
— — n° 2	0,877
Os d'homme	0,858
Os de bœuf —	0,885
Os de cochon d'Inde	0,888

D'après ces données, il nous semble permis d'adopter l'avis de Soubeiran que la corne de cerf calcinée peut être remplacée par le phosphate provenant de la calcination des os, et il nous paraît impossible que l'analyse permette de reconnaître le mélange de ces deux substances.

De l'huile et de l'oléorésine du Calophyllum inophyllum; par MM. HECKEL et SCHLAGDENHAUFFEN (1). — Le *Calophyllum inophyllum* appartient à l'un des genres les plus remarquables de la famille des Guttifères. C'est un grand arbre connu sous le nom de *Tamanou*, qui croît sur tous les rivages maritimes de la région indo-océanique; il donne par incision de son tronc et de ses rameaux, ou même spontanément par les crevasses de l'écorce, une matière oléorésineuse qu'on a désignée sous le nom de *Tacahamaque orientale*. La graine renferme une huile spéciale.

L'oléorésine est d'un vert foncé, en masses ayant un éclat vitreux, non transparentes, formées de lames agglutinées, à odeur d'angélique et à saveur très-légèrement amère. Ces caractères s'éloignent de ceux donnés par les auteurs allemands.

(1) Extrait d'un mémoire présenté à l'Académie de médecine.

L'huile de tamanou n'est qu'une huile grasse dans laquelle sont dissoutes une huile essentielle et une résine provenant des laticifères ; elle est préparée par expression. Obtenue à froid, elle est d'une belle couleur verte et a une odeur balsamique très-prononcée; celle du commerce est au contraire le plus souvent *jaune verdâtre sale* et a moins d'odeur. Pour les applications à la thérapeutique la première seule doit être recherchée et obtenue, parce qu'elle présente le principe réellement utile, l'oléorésine, dans son état d'intégrité et de pureté. M. Cuzent a publié, du reste, le procédé opératoire qu'il convient d'employer pour obtenir une huile de bonne qualité. Suivant M. Porte, le rendement en huile est de 40 p. 100. La densité de cette huile oscille entre 0,80 et 0,93 à 15°.

Les auteurs ont analysé l'huile provenant de Cochinchine et un échantillon de résine provenant de Bourbon et fourni par le *Calophyllum tacahamaca,* ne possédant pas une quantité suffisante du produit du *Calophyllum inophyllum.*

L'huile est soluble en toutes proportions dans l'éther, le chloroforme, la benzine et l'amylène. L'alcool ordinaire la sépare en deux couches dont l'inférieure est jaune, la supérieure verte. Cette huile contient 3 p. 100 environ de résine.

La *résine* est verte, friable, entièrement soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et la benzine. Les alcalis la dissolvent complétement en donnant des solutions d'un beau jaune. Le chlorure ferrique dissous dans l'alcool la colore d'abord en rose quand on n'ajoute que peu de réactif, mais plus tard on obtient une solution d'un bleu très-pur et persistant.

Chauffée dans une cornue avec précaution au bain d'huile entre 120 et 135°, la résine fournit une huile essentielle entièrement limpide, d'une odeur particulière, rappelant celle des Aurantiacées. Cette essence a une densité de 0,83, est très-faiblement soluble dans l'eau. L'acide sulfurique concentré la colore d'abord en jaune, puis en rouge.

Le suc résineux du *Calophyllum calaba* est employé avec succès aux Antilles comme vulnéraire. La résine est émétique à la dose de 25 à 50 centigrammes. On prépare avec l'huile un

cérat dont on a fait usage dans quelques cas de plaies de mauvaise nature.

P.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 4 OCTOBRE 1876.

Présidence de M. COULIER.

La séance est ouverte à deux heures. Le procès-verbal est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend : quatorze numéros du *Zeitschrift des Allgemeinen œsterreichischen Apotheker-Vereines;* deux numéros de *Archiv der Pharmacie;* un numéro de la *Revista Farmaceutica;* le compte rendu de la Société des pharmaciens de l'Eure; un numéro de l'Institut des provinces de France; deux numéros du Journal de pharmacie et de chimie; deux numéros du Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux; quatre numéros de la Gazette médicale de Bordeaux; trois numéros du Moniteur thérapeutique; deux numéros de l'Art dentaire; trois numéros de l'Union pharmaceutique; deux numéros du Bulletin commercial; un numéro du Journal de pharmacie de Lyon; deux numéros du Journal de pharmacie d'Alsace-Lorraine.

M. Méhu dépose sur le bureau une note imprimée intitulée : *De la non-existence du mucus de l'urine.*

La correspondance manuscrite comprend : une lettre de M. Planchon qui s'excuse de ne pouvoir assister à la séance; une lettre de M. Vidau qui demande à être inscrit comme candidat au titre de membre résidant de la Société; MM. Poggiale et Coulier appuient cette candidature; cette demande est renvoyée à une commission composée de MM. Latour, Méhu et Guichard; une note de M. Labiche, pharmacien à Louviers, sur un procédé pour reconnaître la fuchsine dans les vins; une note de M. Husson fils sur la coloration artificielle des vins.

M. Stan. Martin offre pour le musée de l'École de pharmacie des fèves de Sassafras, fruit connu dans les drogueries, et deux œufs de crocodile qu'il a reçus de l'Égypte.

M. Stan. Martin présente de la part de M. Rousseau-Trubert, pharmacien à Paris, une note sur la préparation des pilules de Vallet avec addition de manne et de rhubarbe.

M. Bussy dépose sur le bureau plusieurs exemplaires du rapport de M. Gobley sur le projet d'une union scientifique entre les pharmaciens français accompagnée du règlement adopté par la Société.

M. Bussy croit remplir les intentions de notre regretté collègue en demandant à la Société de répandre ce rapport et de l'adresser à tous ses correspondants par les soins de son secrétaire général.

M. Bussy fait remarquer que quelques articles de ce règlement ne pourront recevoir leur rigoureuse application que lorsque l'union sera régulièrement organisée et exigent quelques explications pour pouvoir être appliqués dès à présent à l'organisation de la Société. Il cite l'article 5, qui exige que toute demande d'admission soit appuyée par deux membres de l'union.

Évidemment cette disposition ne pourra recevoir son exécution que lorsque l'union sera constituée.

M. Bussy pense qu'on pourrait, en attendant cette organisation, exiger jusque-là que les demandes soient appuyées par deux membres de la Société de pharmacie ayant adhéré à l'union.

La Société laisse à la commission du règlement le soin de donner toutes les explications et tous les développements nécessaires pour son exécution.

M. le Président fait part à la Société de la mort de M. Gobley, un de ses membres les plus éminents.

M. Blondeau rappelle les paroles de regrets qu'il a prononcées sur la tombe de M. Gobley, au nom de la Société de pharmacie.

M. Latour annonce la mort de son ancien maître M. Tripier, pharmacien principal de première classe, et demande à la Société de lui permettre de prononcer son éloge dans une de ses prochaines séances.

M. Méhu annonce la mort de M. William Graham Mac Ivor,

directeur des plantations de quinquinas d'Ootacamund, des montagnes de Neilgherry et des Indes orientales.

La Société nomme M. Wurtz en remplacement de M. Gobley pour faire partie de la commission chargée d'examiner les candidatures au titre de membre correspondant étranger.

M. Poggiale présente une note de M. Jaillard sur une nouvelle falsification du sulfate de quinine et dépose sur le bureau un échantillon de ce produit qu'il a reçu d'Algérie. Ce sulfate de quinine renferme jusqu'à 70 p. 100 d'azotate de potasse. Le cachet du flacon porte la marque de la maison Armet de Lisle. Une discussion, à laquelle prennent part MM. Bussy, Mayet, Latour, Méhu, Baudrimont et Poggiale, s'engage au sujet de cette falsification.

La Société décide que M. le Président enverra cet échantillon de sulfate de quinine falsifié au procureur de la République.

M. Yvon entretient la Société des expériences entreprises à l'École d'Alfort par MM. Trasbot et Nocard, sur l'action préservatrice du *Xanthium spinosum* contre la rage; les résultats ont été entièrement négatifs.

M. Yvon fait connaître les résultats de l'examen chimique de cette plante (voir la note publiée dans le *Journal de pharmacie et de chimie*); il signale une cause d'erreur fréquente due à la présence des matières résineuses. Ces matières, en se dissolvant dans les divers véhicules, donnent des précipités avec les réactifs des alcaloïdes et peuvent faire croire à la présence d'un de ces corps; en conséquence il fait des réserves sur la présence d'un alcaloïde.

M. Guichard rappelle les expériences qu'il a faites sur cette même substance et fait observer que jusqu'à présent il ne peut affirmer la présence d'un alcaloïde; il espère, en agissant comme il le fait en ce moment sur une plus grande quantité de matière, arriver à un meilleur résultat.

M. Poggiale rend compte des travaux de l'Académie des sciences.

M. Yvon lit un rapport sur la candidature de M. Cazeneuve au titre de membre résidant. Dans sa prochaine séance, la Société votera sur les conclusions de ce rapport.

M. le Président met aux voix les conclusions du rapport de M. Lefranc sur la candidature de M. Marty.

M. Marty est nommé à l'unanimité membre résidant de la Société de pharmacie.

La séance est levée à quatre heures.

REVUE MÉDICALE.

La glycémie est le résultat d'une fonction physiologique, elle prend sa source dans l'organisme et non dans l'alimentation (suite); par M. CLAUDE BERNARD (1).

Je me propose de montrer que l'existence de la matière sucrée dans le sang n'est point un fait accidentel d'alimentation, mais un phénomène physiologique aussi permanent dans l'organisme que tous les autres phénomènes de la nutrition.

I. — LA GLYCÉMIE NE DIFFÈRE PAS CHEZ LES ANIMAUX CARNIVORES ET HERBIVORES; ELLE EST INDÉPENDANTE DE L'ALIMENTATION.

Après avoir établi par mes anciennes expériences que le sucre existe dans le foie de l'homme et des animaux, quelle que soit leur nourriture, à jeun ou même dans l'état de vie fœtale, il était facile de prévoir qu'un phénomène aussi général et aussi fixe ne pourrait pas être soumis à l'éventualité d'une alimentation essentiellement changeante. Dans les conditions normales, les herbivores introduisent dans leur appareil digestif une grande quantité de substances féculentes ou sucrées, tandis que les carnivores n'en prennent généralement pas; et cependant nous trouvons que les quantités de matière sucrée contenue dans le sang de ces divers animaux sont exactement les mêmes. La méthode critique expérimentale que nous suivons ici exige que nous donnions avant tout la démonstration de cette proposition fondamentale, à l'aide de faits précis et décisifs.

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIV, p. 166 et 238.

Si nous résumons en un tableau quelques expériences, prises en quelque sorte au hasard et dont nous aurions pu multiplier les exemples presque à l'infini, nous trouvons :

	Quantité de sucre dans le sang.
	gr.
Lapins en pleine digestion (herbes)	1,25 p. 1,000
	1,40 »
Chiens en digestion (viande)	1,32 »
	1,45 »
	1,10 »
	1,24 »
Lapin à jeun	1,17 »
Chien à jeun bien portant	1,21 »
Chien à jeun et fébricitant	1,41 »
Homme bien portant (alimentation mixte)	1,17 »

Ainsi, on le voit, quelle que soit la nature de l'alimentation, chez les herbivores aussi bien que chez les carnivores, pendant la digestion, pendant l'abstinence et même pendant la fièvre, le sang renferme toujours à peu près les mêmes proportions de sucre.

J'ai annoncé dès longtemps que l'organe glycogénésique est le foie. Je vais donner ici de nouveau cette démonstration, en examinant la répartition de la matière sucrée dans le sang des diverses parties du système artériel et veineux.

En indiquant les conditions physiologiques dans lesquelles il faut se placer pour étudier la glycémie, j'ai précédemment insisté sur une règle essentielle que j'appellerais volontiers *le principe de la comparaison simultanée*, à cause de son importance en physiologie. Pour comparer la teneur en sucre de deux sangs pris dans différents vaisseaux, il faut que l'extraction en soit faite d'une manière absolument simultanée. Si l'on procède autrement, on obtient des résultats qui ne sont point comparatifs; ces résultats discordants sont soumis pourtant à des lois qu'il s'agit avant tout de déterminer, si l'on veut bien fixer les règles de l'analyse du sucre dans le sang.

La première loi à connaître, c'est que le sucre augmente dans le sang toutes les fois qu'on pratique des hémorrhagies successives, surtout quand elles sont lentement produites. Ce

fait général s'observe chez tous les animaux, qu'ils soient à jeun ou en digestion.

Quant au procédé chimique de dosage du sucre que j'ai fait connaître dans une précédente communication, je me bornerai à rappeler que la coagulation du sang par le sulfate de soude et le dosage par le liquide de Fehling constituent un procédé très-délicat qui me semble exempt de toute cause d'erreur. Je me suis assuré qu'il n'existe dans le sang, traité par le sulfate de soude, aucune matière autre que le sucre (glycose) qui puisse donner lieu à la réduction cuivrique. D'autre part, j'ai vérifié par une méthode de contrôle que le procédé et la formule que j'emploie donnent une grande exactitude (à $\frac{1}{1000}$ près). Je citerai quelques chiffres comme exemples. Dans plusieurs échantillons de sang privé de sucre ou dont le sucre avait été comparativement dosé, on a ajouté une quantité connue de sucre (sucre interverti), et l'on a recherché, par le procédé du sulfate de soude et de la liqueur de Fehling, en faisant usage de la formule $S = \frac{8000}{n}$, si l'on retrouvait exactement la quantité de sucre ajouté. Voici le résultat de cinq expériences de contrôle :

	Nombres calculés.	Nombres trouvés.	Différence.
	gr	gr.	gr.
1re expérience. . . .	1,26 de sucre p. 1,000	1,23	0,03
2e »	1,10 »	1,10	0,00
3e »	2,28 »	2,20	0,08
4e »	3,03 »	3,00	0,03
5e »	1,58 »	1,56	0,02

II. — Dans le parcours du système artériel, le sang renferme une proportion de sucre sensiblement identique.

Pour établir cette proposition, nous avons comparé la teneur en sucre du sang des divers troncs artériels.

On a extrait simultanément, à l'aide de deux seringues, le sang des deux artères que l'on voulait comparer. On a traité les deux sangs immédiatement par le sulfate de soude, sans attendre la coagulation spontanée qui amène des inégalités pour la cuisson du caillot et peut ainsi donner lieu à des causes d'erreur.

Sur quatre analyses simultanées et comparatives que nous avons faites, nous avons trouvé :

		gr.	
Première expérience. — Sang des artères.	Crurale.	1,21	pour 1,000
	Carotide.	1,21	»
Deuxième expérience. — Sang des artères.	Crurale.	1,30	»
	Carotide.	1,30	»
Troisième expérience. — Sang des artères.	Crurale droite. .	1,04	»
	Crurale gauche. .	1,03	»
Quatrième expérience. — Sang des artères.	Aorte.	1,14	»
	Crurale.	1,14	»

Nous pouvons donc conclure de ce qui précède qu'à un moment donné il y a égalité dans la teneur en sucre du sang considéré dans les divers points du système artériel.

III. — DANS LE SYSTÈME VEINEUX GÉNÉRAL, LA PROPORTION DE SUCRE EST VARIABLE, MAIS TOUJOURS INFÉRIEURE A CELLE DU SANG ARTÉRIEL.

Première série d'expériences. Comparaison du sang artériel et veineux dans les membres. — Pour le *membre postérieur*, nous faisons l'extraction simultanée du sang dans l'artère et dans la veine crurale.

A cet effet, nous plaçons une ligature sur l'artère et la veine crurales; puis nous introduisons au-dessus de la ligature, dans le bout central de l'artère et dans le bout central de la veine, deux tubes ou deux sondes que nous faisons pénétrer à 5 ou 6 centimètres jusque dans les artère et veine iliaques primitives. Alors, à l'aide de deux seringues, nous faisons, pendant que l'animal est calme, l'aspiration simultanée du sang artériel et du sang veineux.

Sur 5 chiens opérés de cette façon, voici les résultats fournis par l'expérience :

	Sucre pour 1,000 dans le sang artériel.	Sucre pour 1,000 dans le sang veineux.
	gr.	gr.
Premier chien.	1,24	0,96
Deuxième chien.	1,00	0,88
Troisième chien.	1,10	1,08
Quatrième chien.	1,17	0,95
Cinquième chien.	1,30	1,02

Dans le *membre antérieur*, le sang veineux se montre également plus pauvre en sucre que le sang artériel.

Ainsi dans les membres le sucre se détruit, puisque le sang veineux qui en revient est plus pauvre en sucre que le sang artériel qui y pénètre.

Deuxième série d'expériences. Comparaison du sang artériel et veineux de la tête. — Nous avons comparé le sang artériel des carotides avec le sang veineux des jugulaires externes.

Le sang veineux qui revient du cerveau est plus pauvre en sucre que le sang artériel.

En résumé, nous pouvons conclure que, normalement, le sang veineux des membres, du tronc, de la tête et du cou contient moins de sucre que le sang artériel correspondant; de sorte que la substance sucrée se détruit dans tous ces organes en proportions sans doute variables, mais assez difficiles à déterminer. Il n'y a dans le corps qu'un seul organe, le foie, qui fasse exception à cette règle.

Études sur le mode de production de la gomme arabique faites pendant plusieurs voyages dans les forêts de gommiers ;

par M. Louvet,
Pharmacien en chef de la marine au Sénégal

(Juillet 1876).

L'un de ces voyages a été effectué du 6 février au 10 mars de cette année, et huit forêts importantes du Oualo, du Dimar, du Toro, du pays maure de Chamama ont été explorées : ce sont celles de Dioubouldou, de Djeuleuss, Ndombo, Sanente, Bokol, Ndiaïen, Lérabé, Chamama. L'autre voyage a été effectué du 10 au 20 mai, et tout le Diambour, plus une partie du pays de Bounoun ont été visités au point de vue de l'histoire naturelle de la gomme et de la matière médicale indigène en général.

Il s'agissait, dans l'intérêt de la prospérité commerciale de notre colonie, de déterminer les causes de la diminution constante de la gomme sur les principales escales du fleuve, et de rechercher le genre d'influence du *Loranthus Senegalensis*, Martins, para-

site de l'*Acacia Verek*, sur la secrétion et l'exerétion de ce produit. Bien qu'il se soit livré à de nombreuses expériences dans les forêts, l'auteur écarte d'abord la prétention d'ajouter au volumineux dossier des gommes de nouvelles vues sur leur origine; il s'est attaché surtout à l'exécution rigoureuse d'un programme soigneusement préparé avant son départ, et qu'il a tâché de faire aussi complet que le comportait l'état actuel des idées en présence.

I. — *Entre quels mois de l'année sont comprises la floraison et la fructification de l'Acacia Verek?* détail important au point de vue de la végétation générale, par conséquent du rapport entre la composition de la sève et l'apparition de la gomme, et qui n'est pas suffisamment précisé dans la flore de la Sénégambie de Perrotet, A. Richard et Guillemin. La floraison des gommiers a lieu ordinairement en janvier, février et mars; par suite d'une distribution tout à fait anormale des pluies depuis le mois de septembre 1875 jusqu'au mois de février 1876, les fleurs ont paru dès le mois de décembre, et l'on en a encore trouvé sur quelques vereks à la date du 13 mai. Le plus grand nombre des sujets portaient des fruits déjà secs à la fin du mois de mars. Dans le haut fleuve la floraison commence en novembre et ne se prolonge jamais plus loin que dans les derniers jours de février.

II. — *Dans quels mois a lieu en général la plus forte excrétion de gomme, cette époque n'étant pas nécessairement en rapport avec celle de la traite, qui peut être subordonnée à des considérations commerciales ou politiques?* Dans les années ordinaires les vereks se dessèchent dans le courant du mois de mars, et bien que la condition suivante ne soit pas absolument indispensable, il est assez rare de rencontrer de fortes exsudations sur des sujets parés de leurs feuilles. L'*influence immédiate* des circonstances météorologiques s'est d'ailleurs fait sentir en 1876 d'une façon irréfutable. Dans quelques excursions partielles faites à quelques lieues de Saint-Louis durant les mois de décembre et janvier, l'auteur avait noté cet état de dessèchement chez tous les vereks, et il est parfaitement sûr qu'il en était de même dans tous les bois du Oualo, du Dimar et du Djolaf. Or, dès le 12 février, il ne se trouvait plus en face que d'acacias parés

d'un magnifique feuillage, comme si les trois jours de pluie du 4 au 8 février avaient suffi pour opérer cette étonnante et rapide transformation. Ce qui prouve que non seulement l'excrétion, mais encore la secrétion est liée, partiellement du moins au ralentissement de la végétation, à une sorte de suspension de la circulation, c'est qu'à la fin de janvier de cette année il y avait déjà un peu de gomme sur les arbres ; on a compté en février un très-grand nombre de vereks et de soumous (*Acacia speciosissima*) porteurs de larges escharres noires, vestiges non équivoques de récentes coulées. Or, à peine la végétation s'était-elle rétablie sous l'influence des désastreuses pluies de février que la gomme n'a plus reparu pour ainsi dire, le commerce a cru pendant quelques temps à une année complétement nulle, et ce n'est qu'en juin qu'ont pu être recueillies de nouvelles gommes en mai. En résumé, pour se tenir aux circonstances normales, quand les grandes pluies d'hivernage ne dépassent plus le mois de septembre, l'excrétion commence du 15 janvier au 15 février, et le maximum a lieu du 15 mars au 15 avril.

III. — *Quelle est l'opinion des Maures sur le rapport entre la quantité annuelle de gomme et le mode de distribution des pluies et des sécheresses?* Elle est la même que celle qui est répandue à Saint-Louis et dont voici, après de fortes dépenses en diplomatie, la traduction scientifique : « Il faut que l'hivernage ait été réellement pluvieux et court, c'est-à-dire que la quantité de pluie tombée dans les *seuls mois* de *juillet*, *août* et *septembre* soit au moins comprise entre 40 et 50 centimètres ; il faut en outre que des fortes séries de vent d'est se fassent sentir en décembre et janvier, sans être coupées par de petites pluies ou même par de trop fortes rosées. Pour l'année 1876 qui a été la mieux étudiée par l'auteur, la deuxième condition a été largement remplie, du moins dans le bas fleuve, mais il s'en faut de beaucoup qu'on puisse en dire autant de la première ; ce n'était pas assez que l'hivernage de 1875 n'eût fourni que 32 à 33 centimètres d'eau répartis en vingt-huit jours, chiffres qui n'ont pas même été atteints sur la rive droite, à en juger par les renseignements péniblement obtenus des Maures. Les forts coups d'harmattan du 15 septembre et du 7 octobre

ont enlevé inopportunément au sol de notables quantités d'eau; les avalaisons du 24 novembre ne peuvent être considérées que comme ayant apporté une nouvelle cause de perturbation à la marche ordinaire de la secrétion, et à tous les contre-temps atmosphériques est venu s'ajouter le cataclysme des 4, 5 et 6 février, car on ne peut pas donner d'autre nom à cette pluie serrée qui a duré quatre-vingts heures en pleine saison sèche et dont il n'existe qu'un seul autre exemple dans les annales météorologiques du Sénégal (cercle de Matam, février 1874). Le retard énorme de la traite ordinaire et la réduction de moitié de la quantité de gomme exportée en 1876 semblent donc venir fortement à l'appui de l'opinion publique sur l'influence des conditions météorologiques. L'auteur s'occupe d'ailleurs de faire dresser l'état des gommes traitées mois par mois aux escales de Dagana et de Podor depuis quinze ans, et comparera ce document avec ce qui existe des documents météorologiques de la même période.

IV. — *Les Maures se contentent-ils de la gomme qui exsude spontanément, ou se livrent-ils à des manœuvres sur l'écorce pour aider à l'action crevassante des vents d'est?* Il est d'abord indéniable que la quantité de gomme exportée de Saint-Louis a considérablement baissé depuis 1869 et est tombée de 2,940,004 kilogrammes à 1,624,234 malgré l'augmentation croissante du nombre des traitants. Cette diminution inquiétante tient presque autant, selon l'auteur, aux mutilations maladroites qui sont incontestablement pratiquées par les Maures, qu'à la mauvaise distribution des circonstances météorologiques. Dans nos forêts de la rive gauche où ils ne peuvent se livrer à ces manœuvres, la fertilité, tout en restant médiocre par d'autres raisons qui vont être indiquées, tend plutôt à augmenter qu'à diminuer. Je pense qu'il faut aussi tenir un peu compte de la facilité avec laquelle un sol aussi peu calcaire doit s'épuiser, et reconnaître enfin que toutes ces raisons ne sont peut-être qu'accessoires en face de celle-ci, que les Maures, ne pouvant plus faire d'aussi fréquentes razzias sur la rive gauche, ont beaucoup moins d'esclaves noirs à leur disposition que par le passé.

V. — *A quel âge les vereks commencent-ils à produire de la*

gomme, pendant combien d'années en produisent-ils, et quelles sont les meilleures ou les plus mauvaises conditions topographiques? Cette question, qui a paru très-importante au point de vue de l'élucidation des causes physiologiques ou nosologiques de la production, a exigé un certain nombre d'opérations assez laborieuses, car il a fallu scier près de la base une trentaine au moins de vereks pris un peu dans toutes les tailles, les uns récemment gummifères, les autres le plus anciennement possible d'autre part. Or, si l'on remarque qu'à l'époque des premières visites aux forêts de Oualo et du Dimar, il fallut voir mille vereks peut-être avant d'en apercevoir un porteur d'une minuscule exsudation, on compendra combien il fallait marcher pour rassembler un faisceau convenable d'observations et comment une station d'un quart d'heure seulement auprès d'un arbre était compromettante pour l'emploi du reste de la journée. C'est pourquoi l'on n'a pu obtenir que des approximations pour fixer l'âge des acacias plus ou moins anciennement fertiles. On a remarqué, par exemple, que de jeunes vereks dont la section transversale ne présentait pas plus de sept à huit zones concentriques ne portaient ni fleurs ni fruits, ni traces de fructification, pas plus que de simples perles gommeuses, ni de notables fissures a l'écorce. Par contre, des vereks de 45 à 50 centimètres de diamètre à la base et ayant au moins trente ans d'âge probable (en supposant, bien entendu, qu'ils n'eussent pas atteint depuis quelque temps leurs dimensions-limites), étaient à la fois très-vigoureux et très-fertiles. En général les acacias qui ont été l'objet de notes un peu spéciales sous le rapport du volume de la boule de gomme (forêts de Nidiaïen et de Lérabé) étaient toujours des arbres de forte dimension ; d'où l'on peut admettre que les vereks ne commencent pas à couler avant sept ou huit ans, coulent plus ou moins abondamment de dix à quarante ans, avec la restriction suivante empruntée aux Noirs et aux Pouls qui fréquentent le plus les forêts, soit comme bergers, soit comme guides, et enlèvent même beaucoup de gomme aux arbres pour s'en nourrir. Selon eux, il y a des endroits où les vereks produisent pendant trois ou quatre années de suite, puis restent stériles pendant une période indéterminée, et recommencent ce cycle de phéno-

mènes jusqu'à leur destruction. — Les considérations de lieux pourraient donner lieu à de longues remarques, parmi lesquelles l'auteur ne détache provisoirement que les suivantes : toutes circonstances égales d'ailleurs, plus on s'avance vers l'est, c'est-à-dire plus on s'engage dans les parages à vents toujours secs et brûlants puisque l'ouest lui-même a passé sur de grandes plaines de sable, plus on rencontre d'arbres richement fertiles, et de là est tout le secret de la supériorité de la rive droite sur la rive gauche, l'une confinant rapidement au désert, l'autre un peu trop resserrée entre un grand fleuve et la mer. Tous les traitants du haut Sénégal sont unanimes à dire que les vents d'est sont bien plus forts et bien plus persistants dans le Gaour (pays maure) que dans la Sénégambie. On pourrait objecter aussi que nos forêts sont bien moins vastes, et que nous n'avons rien à opposer aux célèbres Krabbas d'Alfatak et de Sahel; c'est cependant une erreur : sur toute la rive gauche, de Saldé et Richard-Toll au Fouta et au Djolof, ce n'est qu'une forêt de gommiers, soit une surface d'au moins 1,500 lieues marines carrées. Admettant, en s'appuyant sur les plus fortes probabilités, que la dixième partie seulement soit couverte en vereks, sourours, gonakés et gaoudés et que, tenant compte de l'espace nécessaire, on prenne encore le vingtième pour avoir un nombre plus exact qui revient en totalité à compter un acacia gommifère pour 200 mètres carrés, on ne trouve pas moins de 200 millions de ces arbres pour le Fouta-Toro, le Dimar et le Djolof, et il suffirait par conséquent d'une production moyenne de 10 grammes par sujet pour alimenter notre commerce actuel. Dans de telles conditions, on aura de la peine à croire que nous soyons condamnés à rester tributaires des Maures, quand même nos forêts seraient mieux exploitées qu'elles ne le sont actuellement. Il en est cependant et fatalement ainsi, parce qu'il s'en faut de beaucoup que cette production moyenne de 10 grammes soit atteinte. Les bois de la rive gauche sont beaucoup trop épais, les vents secs y pénètrent trop difficilement; dans les mêmes conditions atmosphériques générales, nos vereks sont encore verdoyants, lorsque depuis longtemps déjà ceux des Maures sont devenus des squelettes. De plus, les sables de la rive gauche sont durs, ferrugineux, et l'un de ceux qui ont été

analysés, celui du Diouboukdou, ne contenait même pas de chaux. Or c'est précisément dans cette forêt qu'on a surtout remarqué une coïncidence entre la présence des sables rouges et la disparition de la gomme.

(*La fin prochainement.*)

POLICE SANITAIRE.

Rapport au comité consultatif d'hygiène publique de France sur une enquête relative aux modifications à opérer au tableau des substances vénéneuses; par M. Bussy.

(Suite.) (1)

Les visites faites chez les pharmaciens, épiciers et droguistes exigent, de la part de ceux qui en sont chargés, des connaissances spéciales, une certaine autorité personnelle et beaucoup de mesure.

C'est pour ces motifs, sans doute, qu'elles ont été confiées dans l'origine aux jurys médicaux, et transférées ultérieurement aux conseils d'hygiène qui ont remplacé les jurys médicaux pour ces inspections.

S'il est des cas rares où les prescriptions de l'ordonnance sont d'une exécution difficile, comme lorsqu'il s'agit de grandes industries dans lesquelles on manipule des substances toxiques, il est toujours possible, pour les épiciers et les droguistes qui sont particulièrement visés dans les rapports des conseils, d'exiger d'eux les inscriptions mentionnées, d'exiger qu'ils tiennent les substances vénéneuses dans un *endroit sûr et fermé à la clef*, et qu'ils ne les délivrent que conformément aux prescriptions des articles 1, 2, 3 et 5.

Pour que les visites aient toute l'efficacité désirable, il faut aussi que les commissions d'inspection soient soutenues dans leur difficile mission, et qu'elles trouvent dans l'administration un appui convenable. Or quelques conseils se plaignent de

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIV, p. 322.

ne pas trouver, dans l'administration locale, le concours nécessaire pour la répression des contraventions signalées par les commissions, et appellent sur ce point l'attention de l'administration supérieure.

Un vœu que nous devons également signaler à l'administration, parce qu'il se trouve très-fréquemment reproduit dans les procès-verbaux des conseils d'hygiène, c'est le désir de voir remplacer, pour la fabrication des allumettes, le phosphore ordinaire aujourd'hui employé par le phosphore rouge ou phosphore amorphe. Cette demande est suggérée par la fréquence des incendies occasionnés par imprudence, et surtout sur ce que ces allumettes mettent aux mains de tout le monde un toxique des plus dangereux. Le dépouillement du compte rendu de la justice criminelle en France porte à 252 le nombre d'empoisonnements qui ont eu lieu par le phosphore dans une période de vingt ans, comprise de 1850 à 1869.

Les dangers qui peuvent résulter de l'emploi des allumettes phosphorées n'avaient point échappé au Comité d'hygiène, et dès 1856 il avait insisté, autant que possible, auprès de M. le ministre de l'agriculture et du commerce, pour obtenir le remplacement des allumettes, dont on signale les inconvénients, par les allumettes au phosphore rouge, qui ne s'enflamment que lorsqu'on emploie des frottoirs d'une nature particulière, et qui, d'une autre part, ne peuvent servir à des empoisonnements (1).

Quant à la question de savoir s'il ne serait pas opportun de comprendre dans un décret additionnel, outre la noix vomique, quelques autres substances toxiques, etc., nous trouvons que sur les 250 votes exprimés, c'est-à-dire sur 250 conseils d'hygiène, 228 sont d'avis qu'il y a lieu d'inscrire au tableau la noix vomique, 22 seulement sont d'un avis contraire.

Si la raison devait être toujours du côté du plus grand nombre, il n'y aurait aucune incertitude sur ce qui reste à faire

(1) Voyez Enquête sur la fabrication et l'emploi des allumettes chimiques, M. Tardieu, rapporteur (*Recueil des travaux du Comité consultatif d'hygiène publique*, Paris, 1863, t. II).

pour l'administration; mais avant de prendre un parti, il peut être nécessaire d'examiner les motifs qui ont inspiré les conseils.

La moitié environ des conseils qui demande l'adjonction de la voix nomique au tableau propose d'y adjoindre également d'autres substances toxiques dont le nombre et la nature varient. Plusieurs conseils (21) demandent qu'on ajoute au tableau, non pas un certain nombre de substances vénéneuses, mais, d'une manière générale, tous les toxiques.

Un conseil demande qu'on ajoute au tableau la liqueur d'absinthe.

A en juger seulement par les désastres qu'elle produit dans la population, la liqueur d'absinthe mérite, certainement, de figurer en tête des substances les plus dangereuses.

La plupart des conseils ne se rendent pas un compte exact des conséquences de l'inscription au tableau, et la regardent, mais à tort, comme une sorte de prohibition absolue; elle impose seulement certaines conditions au vendeur et à l'acheteur.

Presque toutes les substances qu'on propose d'ajouter au tableau ont déjà figuré sur celui de 1846. On demande leur inscription à nouveau sans tenir compte des raisons qui ont déterminé leur radiation lors de la révision du premier tableau, et sans motif sérieux qui puisse justifier les adjonctions demandées. Le seul appréciable est le désir de rendre plus complète la liste des substances vénéneuses, de remplir de prétendues lacunes qui existent, en effet, au point de vue d'une classification méthodique et purement scientifique.

Les motifs allégués par les divers conseils qui repoussent l'inscription de la noix vomique au tableau, sont les suivants : il n'est pas à la connaissance de ces conseils que des empoisonnements aient eu lieu par l'emploi de la noix vomique. L'amertume excessive de cette substance offre une grande difficulté à ce qu'on puisse l'employer dans une intention criminelle.

La noix vomique est employée pour la destruction des animaux nuisibles; et ce serait causer un préjudice réel à l'agriculture que d'en rendre l'usage plus difficile.

Ce genre de poison est spécialement en usage pour la destruction des chiens suspects et celle des animaux essentielle-

ment nuisibles, loups, renards, taupes, corbeaux..... C'est un poison grossier, difficile à dissimuler, dont les symptômes violents sont trop accusateurs, trop connus de tout le monde ; les criminels ne l'emploient pas.

Un conseil s'attache à démontrer que si la noix vomique ne figure pas au tableau de 1846, ni au tableau revisé de 1850, ce n'est pas le résultat d'une omission involontaire ou d'un oubli, mais que les motifs sérieux qui l'ont fait exclure de cette nomenclature persistent toujours, et que l'exclusion doit être maintenue. Il s'exprime ainsi :

« Toucher à l'ordonnance, ou mieux, à la liste donnée, pour y ajouter la noix vomique ou autre substance de même sorte, ce serait faire légèrement ce qui a été défait avec discernement ou détruire ce qui a été accompli avec méditation et grand sens pratique. Ce serait, sans raison nouvelle, car nous ne connaissons pas de considérants ou de faits nouveaux à l'appui d'un retour en arrière, ce serait aggraver des dispositions que l'on regarde déjà comme très-sévères et qui pèsent sur la responsabilité d'un grand nombre de personnes. On les trouve excessives ; les augmenter, ce serait les exagérer encore, ce serait enfin s'écarter des principes qui dominent une législation, déjà réformée avec maturité par des hommes ayant approfondi la question dans son ensemble et dans ses détails.

« Enfin on allègue l'expérience qui prouve que ce poison a été bien rarement employé dans un but coupable, puisque (d'après les comptes rendus de la justice criminelle en France) dans une période de vingt ans, de 1850 à 1869, il ne figure qu'une fois en 1867 et deux fois en 1855. Total : 3. »

Dans le même espace de temps, les empoisonnements auraient été de 322 par l'arsenic et de 252 par le phosphore, substances inscrites au tableau.

En conséquence la Commission a l'honneur de proposer au comité de faire connaître à M. le ministre que l'enquête n'a révélé aucun fait de nature à exiger, quant à présent, une modification au tableau des substances vénéneuses annexé à l'ordonnance du 29 octobre ;

Et qu'il y a lieu d'assurer l'exécution de ladite ordonnance dans toutes ses dispositions.

Ces conclusions sont adoptées.

A. B.

VARIÉTÉS.

Puits de gaz en Pensylvanie. — M. Laurence Smith a communiqué à la *Société d'encouragement* des renseignements intéressants sur les puits de gaz de la Pensylvanie orientale.

Les principaux puits sont situés dans le comté de Butler, latitude 40° 30′, longtitude 80°; dans les comtés avoisinants se trouvent également des puits, mais de moindre importance. On sait, depuis plusieurs années, qu'en creusant dans ces régions jusqu'à certaines profondeurs, le gaz se dégage avec violence, mais les avantages pratiques qui résultent de ce phénomène n'attirent une sérieuse attention que depuis une année environ. Les puits de gaz les plus abondants sont ceux connus sous les noms de puits de Burns et de Delamater. Leur profondeur est de 1,600 pieds environ, car ils ont été forés jusqu'à la quatrième couche de sable.

Le puits de Burns n'a jamais, paraît-il, donné d'huile; mais celui de Delamater, foré d'abord jusqu'à la troisième couche de sable, était un puits à pétrole de 1,600 litres; creusé ensuite jusqu'à la quatrième, il donna du gaz dont la pression était telle que des sondes d'environ 800 kilogrammes purent être retirées du puits à la main. Chacun de ces puits a 5 pouces 5/8 de diamètre.

Le puits de Delamater est le plus remarquable; il produit près du double de celui de Burns, et fournit de la lumière et du combustible à tous les environs, y compris la ville de Saint-Joë. Il est situé dans une vallée entourée de hautes montagnes qui réfléchissent et concentrent la lumière produite par le gaz.

Plusieurs conduites partent de ce puits; l'une conduit le gaz directement au cylindre d'une forte machine motrice qui, par

la seule pression, acquiert une prodigieuse vitesse, et si l'on allume le gaz qui s'échappe du tuyau de dégagement, il se produit une flamme immense. Un autre tuyau, près du hangar de la machine, alimente une autre flamme, capable de réduire autant de minerai de fer que la moitié des hauts fourneaux de Pittsburg n'en mettent en œuvre par jour.

A 20 mètres plus loin est l'écoulement principal du puits; d'un tuyau de 3 pouces jaillit une colonne de feu de 40 pieds de hauteur, dont le bruit fait trembler les collines. Par une nuit calme, le bruit peut s'étendre à 15 milles de distance. A un huitième de mille, il ressemble au grondement continu du canon. La voix humaine peut à peine se faire entendre, et la flamme s'élance dans les airs jusqu'à une hauteur de 70 pieds, comme un clocher d'église embrasé.

La composition et la pression de ce gaz ont été examinées avec soin par O. Wath. Il est presque entièrement composé d'hydrocarbure, mélangé avec une petite quantité d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; sa puissance éclairante est de sept bougies et demie, celle du gaz de charbon étant à peu près de seize. Sa puissance calorifique est, à poids égal, de 25 p. 100 environ plus forte que celle du bon charbon bitumineux. Au puits, dans un tuyau de 5 pouces 5/8, la pression est de 100 livres par pouce carré.

La vitesse ascensionnelle du gaz est, en chiffres ronds, de 1,700 pieds par seconde, et si l'on multiplie ce chiffre par la surface du tuyau, 7 pouces carrés, on trouve un débit de 289 pieds cubes par seconde, ou de 17,340 pieds cubes par minute, ou bien, en chiffres ronds, de 1 million de pieds cubes par heure. La quantité de gaz fournie journellement est donc de 1,408 tonnes environ.

Le puits de Burns fonctionne depuis plus de 300 jours, et a produit l'équivalent de plus de 300 millions de kilogrammes de charbon bitumineux.

Dans la région de l'huile supérieure, des puits ont fourni du gaz pendant douze années, sans aucune diminution apparente. Un puits, à Fairview, a alimenté de combustible plus de cent machines pendant cinq ans, et sa production est aujourd'hui la même que le premier jour. A Pittsburg, deux usines à fer

prennent le gaz du puits de Harvez situé à 15 milles de la ville; c'est la plus grande application faite jusqu'à ce jour. Une compagnie avec un capital de 2,500,000 francs se propose d'amener à Pittsburg le gaz des puits de Delamater et de Burns, éloignés de 35 milles.

Institut agronomique. — M. Boussingault est chargé de la haute direction des laboratoires de recherches. Sont nommés professeurs : MM. Becquerel (physique), Delesse (géologie), Carnot (minéralogie), Schlœsing (chimie appliquée à l'agriculture), Péligot (chimie analytique), Prillieux (botanique), Blanchard (zoologie), Hervé-Mangon (génie rural), A. Girard et Moll.

M. William Graham Mac Ivor, directeur des plantations de quinquina d'Ootacamund, des montagnes de Neilgherry et des Indes orientales, est récemment décédé.

Nous avons le regret d'annoncer la mort de M. Ch. Sainte-Claire-Deville, membre de l'Institut.

Faculté de médecine et de pharmacie de Lille. — Sont nommés chargés de cours : *Pharmacie*, M. Lotard; *Histoire naturelle*, M. Girard; *Physique*, M. Terquem; *Chimie organique*, M. Lescieur. M. Thibaut est nommé *chef des travaux chimiques*. M. Joire est nommé professeur de matière médicale et de thérapeutique.

La Faculté catholique de médecine et de pharmacie de Lille a pris la résolution de n'admettre que les étudiants en médecine ou en pharmacie qui aspirent au diplôme de docteur en médecine ou de pharmacien de 1re classe.

M. Heckel est nommé professeur de botanique à la Faculté des sciences de Grenoble.

M. Rigaud est nommé chevalier de la Légion d'honneur.

M. Raulin est nommé professeur de chimie appliquée à l'industrie à la Faculté des sciences de Lyon.

M. Rayet est nommé professeur d'une chaire d'astronomie physique nouvellement créée à la Faculté des sciences de Bordeaux.

Conseils d'hygiène.— Une médaille d'argent a été décernée à M. Louveau et une médaille de bronze à M. Dhuicque.

Journal de médecine et de pharmacie de l'Algérie; par MM. Balland, E. Bertherand, Payn, Ricoux, Rinaldi, Sistach et Thomas. 1re année.

Il Progresso. Revue bimensuelle illustrée des nouvelles inventions, des découvertes et des notices scientifiques industrielles. Cette revue intéressante se publie à Turin, via Bogino, nº 10. — 10 francs.

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'Ava ou Kava-Kava (*Kawa*) (1). — Le kava porte différents noms : aux îles Viti, c'est le *yaquona;* à Tahiti, l'*ava-ava;* à Hawaï, *le kawa;* aux îles Marquises, le *kava* ou *kava-kava.*

A la Nouvelle-Zélande, on récolte une sorte de poivre fournie par le *Piper excelsum*, Forst. qui ressemble beaucoup au *Piper methysticum,* Miq., mais qui ne jouit pas de ses propriétés toxiques; on l'emploie en guise de thé et aussi comme dentifrice. Les feuilles n'atteignent généralement que la moitié de la surface de celles du *Piper methysticum*, et ne portent que 5 à 7 veines rayonnant du pétiole.

Le kawa est surtout cultivé à Tahiti, à Viti, à Hawaï et dans les îles de la Société et de Tongan. On en distingue plusieurs variétés; les racines récoltées sur un sol sec sont les plus actives.

---

(1) *Pharmaceutical Journal,* août 1876.
Lire sur ce sujet ce recueil : 3e série, t. XXXVII, p. 19, et t. XXXIX, p. 202.

Le *Piper methysticum*, Miq. (*fig.* 1) est un arbuste de 6



FIG. 1. — *Piper methysticum*, Miq.

pieds de hauteur, dont la tige atteint 1 à 1 1/2 pouce; les feuilles ont de 4 à 8 pouces de longueur et une largeur à près égale; elles sont cordiformes et se terminent brusquement par une pointe assez aiguë; leur pétiole, qui mesure 1 à 1 1/2 pouce, s'élargit à son insertion sur la tige. A l'œil nu les feuilles paraissent lisses, mais une loupe y démontre la présence d'un grand nombre de petits poils sur les veinules et un plus petit nombre de poils courts sur le reste de la feuille; douze veines principales partent ordinairement du sommet du pétiole.

La racine est fibreuse, légère et de texture spongieuse; fraîche, elle pèse de 750 à 1,500 grammes, parfois son poids s'élève jusqu'à 7 1/2 kilogrammes et même au delà; en se desséchant, elle perd plus de la moitié de son poids. Sa surface externe est de couleur gris brun; elle est recouverte par une mince écorce, qu'il suffit d'enlever pour mettre à nu un réseau de tissu ligneux (*fig.* 2), dont quelques interstices sont remplis

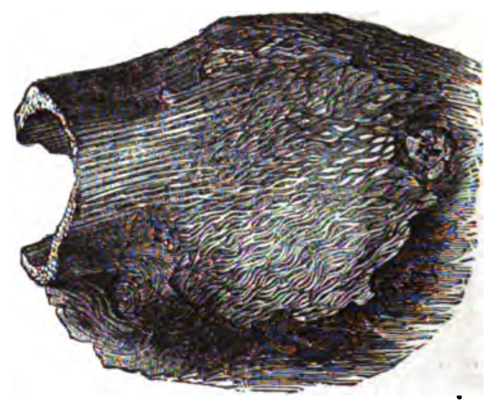


Fig. 2. — Aspect du tissu ligneux au-dessous de l'écorce mince de la racine.

par une substance cellulaire molle d'un blanc jaunâtre, tandis que les autres sont entièrement vides. La surface interne de la racine est d'un blanc jaunâtre (d'un jaune citron dans la variété *Marea* et de couleur œillet dans la variété *Avini-ute*). La section transversale (*fig.* 3) montre un grand nombre de lignes fines (faisceaux ligneux) rayonnant à peu près du centre vers la circonférence, et séparées les unes des autres par une épaisseur à

peu près égale de tissu cellulaire. La partie centrale de la racine est constituée par un tissu cellulaire mou, d'où partent les faisceaux ligneux. L'odeur de cette racine est agréable, elle

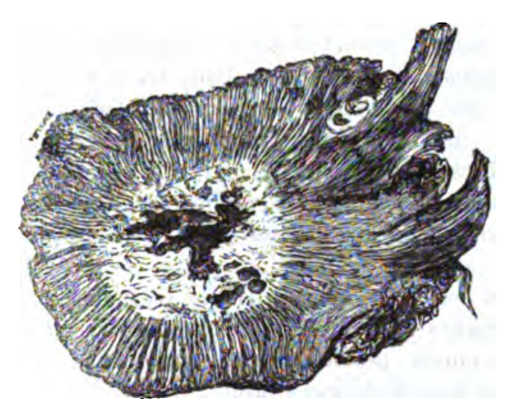


FIG. 3. — Section transversale de la racine.

rappelle l'odeur du lilas ou celle de la spirée ulmaire ; sa saveur est légèrement piquante, elle provoque la sécrétion de la salive ; elle est un peu astringente et amère. C'est la racine et la partie inférieure de la tige que l'on emploie ordinairement, sous la forme d'infusion, à la dose de 1 drachme (1gr,77) de racine râpée pour un litre d'eau dans le traitement de la gonorrhée (1).

Sur l'huile de bois ou baume de Gurjun; par M. FLUCKIGER (2). — L'huile essentielle du baume de Dipterocarpus ou baume de Gurjun (all. *Holzöl*, angl. *Wood-oil*), peut être caractérisée de la façon suivante : si l'on en dissout une partie dans vingt parties de sulfure de carbone et que l'on ajoute à cette solution une goutte d'un mélange froid et à partie égale d'acide sulfurique concentré et d'acide azotique, il se manifeste une belle coloration violette. La présence de la résine ou du

(1) Les deux premières figures sont empruntées à M. Morson, et la troisième a été ajoutée par l'administration du *Pharmaceutical Journal*, qui nous les a très-obligeamment prêtées toutes les trois.

(2) *Archiv. der Pharmacie*, mai 1876, p. 420.

baume de copahu n'empêche pas la réaction ; le baume brut de Gurjun se comporte comme son huile essentielle, alors même qu'il est mélangé à plus de huit fois son poids de baume de copahu.

Cette réaction permet donc de reconnaître le baume du Dipterocarpus dans le copahu. Dans les mêmes conditions, l'huile de foie de morue et l'essence de valériane donneraient aussi une coloration violette, mais passagère ; la distillation séparerait les huiles essentielles de l'huile de foie de morue.

La réaction ci-dessus a été vérifiée sur plusieurs huiles de bois provenant de diverses sortes de *Dipterocarpus;* il existe des différences de compositions entre ces produits comme entre ceux des diverses sortes d'*abies*. C'est ainsi que M. Werner, en 1862, a décrit un baume de Gurjun déviant à gauche le plan de la lumière polarisée, tandis que les baumes examinés par M. Flückiger le dévient à droite.

Le baume de *Hardwickia pinnata*, Roxb. (Légumineuses), s'emploie dans le sud de l'Inde aux mêmes usages thérapeutiques que le baume de copahu ; il ne donne qu'une coloration jaune quand on essaye sur lui la réaction précitée.

Sur la Myrrhe et le Bdellium; par M. W. Dymock (1). — La myrrhe, le bdellium et diverses autres résines arrivent à Bombay des ports africains et principalement de ceux d'Arabie, pour être réexportés, surtout en Europe et en Chine. Les représentants des maisons de commerce de Bombay vont les acheter à Aden et à Makulla. C'est à Bombay que l'on classe les diverses sortes : 1° en masses rondes de myrrhe fine ; 2° en petits fragments irréguliers et demi-transparents, constituant une portion assez considérable ; 3° en fragments nombreux de myrrhe de coloration foncée, mélangés à des débris d'écorces et à des rebuts ; 4° enfin, en une petite proportion d'une gomme-résine opaque (Bdellium opaque de Guibourt ?) et exceptionnellement en des fragments de résine (de genévrier ?)

Les deux premières qualités vont en Europe, les deux der-

(1) *Pharmaceutical Journal*, fév. 1876.

nières sont presque exclusivement dirigées vers la Chine. La myrrhe proprement dite porte le nom d'*as karam*, le bdellium opaque est désigné sous celui de *meena harma ;* on s'en sert pour expulser le ver de Guinée. Il a la coloration blanc jaunâtre, la saveur amère en même temps que la dureté et l'odeur de la gomme ammoniaque.

C'est de Berbera que vient le bdellium ; on en distingue deux sortes : le bdellium ordinaire et le bdellium parfumé. Ce dernier n'arrive qu'en petite quantité ; il est en morceaux aplatis de forme irrégulière, auxquels adhèrent souvent des fragments d'écorces différents de ceux que l'on rencontre sur le bdellium commun et qui ressemblent à l'écorce de bouleau. Cette gomme est d'un rouge brun foncé ; elle est fréquemment traversée par des raies d'un blanc jaunâtre. Son odeur, quand la cassure est récente, est forte et agréable ; son nom arabe est *habak hadee.*

On apporte de Makulla et d'Aden la myrrhe d'Arabie de la « *Pharmacographia* », on la nomme à Bombay *meetiga ;* on la vend aisément dans l'Inde pour la véritable myrrhe, avec laquelle elle peut d'ailleurs être facilement confondue. Les marchands disent que la vraie myrrhe ne vient pas toujours de l'Arabie.

Le bdellium indien paraît provenir de Deccan. Il ressemble au bdellium africain et porte souvent des fragments d'une écorce papyracée ; il en diffère par sa teinte verdâtre ; son odeur est faible ; on le vend un tiers moins cher que le bdellium d'Afrique.

Falsifications diverses. — *Baume de Tolu* (1). — M. Mattison, de Philadelphie, a acheté un baume de Tolu qui contenait 63 p. 100 du suc du *Liquidambar orientale.* Traité par la benzine du pétrole, ce baume donnait de la styracine qui a cristallisé pendant le refroidissement du liquide. Les débris d'écorces et de matières ligneuses constituaient 11 p. 100 de la masse.

Un autre baume de Tolu renfermait un forte proportion de charbon.

(1) *American Journ. of Pharm.*, février 1876.

Baume du Pérou. — M. A. Gavalowski (1) recommande le procédé suivant pour reconnaître l'addition de l'*alcool dans le baume du Pérou.* Il verse quelques gouttes du baume suspect dans un tube contenant une solution de bichromate de potasse, puis il ajoute de l'acide sulfurique concentré. Si le baume du Pérou contient de l'alcool, il se produit de l'aldéhyde dont l'odeur est manifeste, alors même qu'il n'y a qu'une trace d'alcool.

— Sur le marché de Londres on a vendu une *fausse écorce de Cascarille* qui paraît provenir du *Croton lucidum.* La couche la plus externe de cette écorce est d'un jaune fauve ou d'un rouge brun, sans traces blanches; sa surface interne n'est pas lisse comme celle de la véritable cascarille, mais couverte de petites élevures irrégulières de couleur rouge; sa saveur n'est point aromatique, mais astringente et presque dépourvue d'amertume. Elle contient du tannin; aussi la teinture de cette écorce devient-elle presque noire au contact d'une solution d'un persel de fer, ce qui n'arrive pas avec la véritable cascarille.

Racine d'arnica. — On a également trouvé sur le marché de Londres de la racine d'arnica falsifiée avec celle du *Geum urbanum*, possédant par conséquent une légère odeur de girofle.

Racine de belladone. — On y a aussi rencontré de la racine de belladone mêlée à des racines de *Malva sylvestris.* Cette dernière est franchement fibreuse, plus longue et non lisse comme celle de la belladone.

Racine de serpentaire. — M. Maisch a signalé la falsification des racines de la serpentaire (*Aristolochia serpentaria*) par le rhizome du *Cypripedium pubescens*, bien que ces deux racines offrent des caractères différentiels assez considérables. La racine du Cypripedium est plus grosse que celle de la serpentaire; elle ne porte pas de traces de tiges. La structure est encore plus distincte, puisque le Cypripedium est une monocotylédonée, et que la serpentaire est une dicotylédonée.

Purification du bismuth; par M. E. Smith (2). — M. Smith

(1) *Ny pharm. Tid.*, 1875, p. 345.
(2) *Pharmaceutical Journal.*

emploie la méthode recommandée par M. Tamm (1), laquelle consiste essentiellement dans la fusion du métal impur avec du sulfocyanure de potassium. Dans la pratique, M. Smith fond 8 parties de cyanure de potassium avec 3 parties de soufre; à 1 partie de ce mélange il ajoute 16 parties de bismuth, et élève la température jusqu'au rouge.

Ce procédé donne une perte de plus de 8 p. 100. Dans l'*Annuaire pharmaceutique de* 1873, p. 23, j'ai indiqué une autre méthode, fondée sur la formation d'un alliage de bismuth avec le potassium ou le sodium et dont j'ai obtenu des résultats très-satisfaisants sans subir une perte aussi considérable que celle précédemment indiquée. C. MÉHU.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur les dérivés benzyliques de l'urée et de la sulfurée; par MM. PATERNÒ et SPICA (2). — La *monobenzylurée* a été obtenue pour la première fois par le professeur Cannizzaro en faisant agir le chlorure de benzyle sur l'urée, puis par M. Letts en chauffant avec de l'eau le cyanate benzylique. On peut la préparer également en mêlant des quantités équivalentes de cyanate potassique et de chlorhydrate de monobenzylamine dans l'eau chaude et en faisant bouillir pendant quelques minutes. Par le refroidissement, on obtient une masse cristallisée formée de longues aiguilles blanches qu'on lave avec de l'eau froide pour enlever le chlorure potassique et qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante.

L'*isodibenzylurée*, isomère de la *dibenzylurée*, se prépare, par un procédé semblable au précédent, en chauffant des solutions aqueuses concentrées de chlorhydrate de dibenzylamine et de

(1) Voir ce recueil : 4e série, t. XVI, p. 398.
(2) *Gazzetta chimica italiana*, 1875, p. 388.

cyanate potassique. Pour la purifier, on la lave d'abord avec de l'eau froide, puis on la fait cristalliser dans l'alcool absolu. Elle se présente sous la forme de gros prismes durs, brillants; elle est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble, au contraire, dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Elle fond à 124-125°, tandis que la dibenzylurée obtenue par M. Cannizzaro ne fond qu'à 166-167°. L'analyse de cette substance a conduit à la formule $C^{30}Az^{2}H^{16}O^{2}$.

La *monobenzylsulfurée* se prépare avec le sulfocyanate potassique et le chlorhydrate de monobenzylamine; on l'obtient pure en la faisant cristalliser dans l'alcool absolu. Elle est très-soluble dans l'eau et fond à 101°. Sa composition est représentée par la formule $C^{16}Az^{2}H^{10}S^{2}$.

Isodibenzylsulfurée. — M. Strakosch a préparé la *dibenzylsulfurée* en chauffant une solution alcoolique de monobenzylamine et de sulfure de carbone. Les auteurs ont obtenu, de leur côté, un isomère de ce corps en faisant agir le chlorhydrate de dibenzylamine sur le sulfocyanate potassique. Ce nouveau corps cristallise en grosses aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 156-157°, tandis que la dibenzylsulfurée de M. Strakosch fond à 114°. Sa formule est $C^{30}Az^{2}H^{16}S^{2}$. POGGIALE.

Sur la préparation des hydrocarbures condensés; par M. W. SMITH (1). — On sait depuis les recherches de M. Berthelot que les hydrocarbures, lorsqu'on dirige leurs vapeurs dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, se détruisent en partie en donnant divers composés parmi lesquels figurent le plus souvent des carbures dérivés du corps employé par élimination d'hydrogène et polymérisation du résidu. C'est ainsi que la naphtaline donne du dinaphtyle

$$2C^{20}H^{8} = H^{2} + C^{40}H^{14} = H^{2} + (C^{20}H^{7})^{2}$$

et que la benzine donne du diphényle

$$2C^{12}H^{6} = H^{2} + C^{24}H^{10} = H^{2} + (C^{12}H^{5})^{2}.$$

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 467.

Toutefois ces réactions sont accompagnées de beaucoup d'autres, et notamment de réactions inverses qui limitent les premières et déterminent la production d'un équilibre; de telle sorte qu'elles ne peuvent fournir que peu de dinaphtyle, de diphényle, etc. M. Smith ayant constaté que dans le cas de la naphtaline, le produit de condensation ainsi formé est de l'isòdinaphtyle, a cherché une méthode permettant de préparer ce corps en plus grande quantité. Il est arrivé au résultat désiré en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge des vapeurs de naphtaline mélangées de vapeurs d'un chlorure métallique facilement réductible, de protochlorure d'antimoine par exemple. Dans ces conditions, l'hydrogène éliminé réduit le chlorure métallique en formant de l'acide chlorhydrique et l'équilibre observé par M. Berthelot se trouve rompu. L'hydrogène ne pouvant plus transformer inversement le dinaphtyle produit en naphtaline

$$(C^{20}H^7)^2 + H^2 = 2C^{20}H^8.$$

Le rendement en dinaphtyle est considérable.

L'auteur a reconnu, avons-nous dit, que le carbure $C^{40}H^{14}$ ainsi produit est de l'isodinaphtyle.

Ce produit brut renferme de l'antimoine métallique; distillé, les portions les moins volatiles sont formées par de l'isodinaphtyle que l'on purifie en le faisant cristalliser dans la benzine et dans l'acide acétique cristallisable. Le corps pur constitue des tables incolores fusibles à 186-187°.

Le bichlorure d'étain donne une réaction analogue à celle qui vient d'être indiquée (1). D'ailleurs, d'après l'auteur, la présente méthode serait susceptible de généralisation. Avec la benzine, elle permet de préparer facilement du diphényle. M. Smith se propose de l'étudier plus en détail.

Purification du sulfure de carbone; par M. L. H.

(1) Les perchlorures métalliques dissociables au rouge, c'est-à-dire à la température de l'expérience, ne semblent pas, *à priori*, devoir donner de bons résultats; le chlore libre qu'ils fournissent peut produire des substitutions et par suite compliquer beaucoup des réactions déjà assez complexes. E. J.

cyanate potassique. Pour la purifier, c ... la
de l'eau froide, puis on la fait crista... s
Elle se présente sous la forme de g...
elle est peu soluble dans l'eau froi...
dans l'eau bouillante et dans l...
tandis que la dibenzylurée ob...
qu'à 166-167°. L'analyse de... ue
mule $C^{30}Az^{2}H^{16}O^{2}$. ... dans de

La *monobenzylsulfuré*... ure de car-
sique et le chlorhydr... complétement, si
pure en la faisant ... re heures. On décante
très-soluble dans l'... on le distille. S'il est co-
présentée par la f... provenant de l'acide azotique,

Isodibenzylsul... ile de nouveau.
zylsulfurée en ...
zylamine et ...
de leur côt...
drate de ...
nouveau ...
solubl...
fusib...
kos...

...que; par M. H. Kolbe (2). — **Action de** **les acides chlorobenzoïques**; par M. O. — En faisant agir l'hydrogène naissant sur l'a-...orobenzoïque, MM. Kolbe et Lautemann ont obtenu un acide présentant la même composition que l'acide ...que $C^{14}H^{8}O^{4}$, mais doué de propriétés différentes; ils ... étudié sous le nom d'acide salylique. MM. Beilstein et ...chenbach ayant répété ces expériences, ont émis cette opinion que l'acide salylique est, non pas isomérique avec l'acide benzoïque, mais identique.

M. Kolbe a préparé une grande quantité d'acide salylique en mettant en contact de l'amalgame de sodium avec de l'acide orthochlorobenzoïque pur. Le produit présente bien les propriétés trouvées tout d'abord à l'acide salylique, mais distillé dans un courant de vapeur d'eau, il est ensuite identique avec l'acide benzoïque. Dans la distillation il reste une petite quantité d'une matière jaune qui, ajoutée à de l'acide benzoïque, donne à celui-ci la propriété de cristalliser sous la forme trouvée au prétendu acide salylique.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1916.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. XII, p. 151.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. XII, p. 204.

'acide salylique n'existe pas; c'est de l'acide

...tué la même expérience avec le second
''acide parachlorobenzoïque ou chlo-
même de l'acide benzoïque.

...névrine (Bétaïne); par M. P.
...e recueil, t. XI, p. 191, et t. XII,
...couverte par M. Scheibler dans la bet-
... avec l'oxynévrine. Or l'oxynévrine a été
...quement par M. Liebreich, en faisant réagir la
...ine sur l'acide chloracétique, ce qui a conduit à la
...er comme du glycocolle triméthylé.

$$\underset{\text{Oxynévrine.}}{C^{10}H^{11}AzO^{4}} \quad \underset{\text{Glycocolle.}}{C^{4}H^{5}AzO^{4}} \quad \underset{\text{Glycocolle triméthylé.}}{C^{4}H^{2}(C^{2}H^{3})AzO^{4} = C^{10}H^{11}AzO^{4}}.$$

Cette hypothèse était rendue très-vraisemblable par ce fait que l'ammoniaque agissant sur l'acide bromacétique ou chloracétique donne du glycocolle,

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{C^{4}H^{3}ClO^{4}} + 2AzH^{3} = AzH^{4}Cl + \underset{\text{Glycocolle.}}{C^{4}H^{5}AzO^{4}}.$$

M. P. Griess vient de démontrer qu'elle est parfaitement fondée; il a réalisé la synthèse de l'oxynévrine en méthylant du glycocolle.

Il a fait agir trois molécules d'iodure de méthyle sur une molécule de glycocolle, en ajoutant au mélange une solution concentrée de potasse et de l'alcool méthylique en quantité suffisante pour dissoudre le tout et former une liqueur homogène. La masse s'échauffe peu à peu spontanément et ne tarde pas à devenir acide. On sature par la potasse et l'on maintient constamment la liqueur un peu alcaline. La réaction terminée, on neutralise par de l'acide iodhydrique, on distille l'alcool méthylique, on reprend par l'eau le résidu et l'on ajoute à la liqueur limpide de l'iodure de potassium ioduré qui précipite l'oxynévrine pro-

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1406.

duite à l'état de cristaux brillants formés par un périodure d'oxynévrine.

Sur les dérivés chlorés de l'acétone; par M. C. Bischoff (1). — **Même sujet**; par M. J. Grabowski (2). — Plusieurs dérivés chlorés de l'acétone ont été étudiés par MM. Riche, Linneman, Fittig, Bouis et par divers autres chimistes, mais ces composés ont été obtenus par des méthodes assez diverses; aussi M. Bischoff a-t-il cru devoir reprendre l'étude de l'action du chlore sur l'acétone.

Les résultats ont été différents suivant que l'acétone employée était pure ou renfermait une petite quantité d'alcool méthylique : dans le premier cas on n'a pu obtenir aucun produit de substitution plus avancée que la trichloracétone; dans le second, au contraire, on a obtenu de la tétrachloracétone.

Dirige-t-on un courant de chlore sec dans de l'acétone pure et froide, jusqu'à saturation complète, il se forme presque exclusivement de la dichloracétone : il suffit de chauffer quelque temps le produit dans un vase muni d'un réfrigérant à reflux pour terminer la réaction et chasser tout l'acide chlorhydrique, puis de rectifier la dichloracétone bouillant vers 120° — Si le chlore est humide, ou bien si le mélange s'échauffe pendant la réaction, la substitution est poussée plus loin.

La *dichloracétone* ainsi obtenue a déjà été décrite; elle est isomérique avec cinq ou six produits désignés sous le même nom par MM. Markownikoff, Glutz et Fischer, Barbaglia et Mulder, mais nous nous contenterons ici d'indiquer l'existence de ces derniers composés dont la nature est encore assez peu connue.

La dichloracétone préparée comme il vient d'être indiqué se combine directement à l'acide cyanhydrique : les deux liquides se dissolvent à chaud en présence de l'eau, et si l'on évapore la liqueur au bain-marie, on obtient une huile jaune que la chaleur ou la potasse dédoublent en acide cyanhydrique et en dichloracétone. Ce produit résulte de l'union des deux corps

---

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie.*

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1329 et 1344.

molécule à molécule : $C^6H^4Cl^2O^2,C^2HAz$. Chauffé au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se détruit en donnant de l'ammoniaque et un acide $C^8H^8Cl^2O^6$ que l'auteur nomme acide dichloracétonique ou dichloroxyisobutyrique, et dont il décrit plusieurs sels. Cet acide cristallise en aiguilles soyeuses qui se groupent en choux-fleurs, fusibles à 83°, sublimable, mais s'altérant lorsqu'on veut le distiller.

La *trichloracétone* a été découverte par M. Bouis dans l'action du chlore sur l'alcool méthylique mélangé d'un peu d'acétone. L'auteur l'obtient en saturant de chlore sec à chaud ou à la lumière vive l'acétone déjà saturée à froid : le produit est un mélange de dichloracétone et de trichloracétone. On isole facilement cette dernière en rectifiant pour séparer la plus grande partie de la dichloracétone, et en ajoutant de l'eau aux produits bouillant entre 165 et 175°. Par le refroidissement, de l'hydrate de trichloracétone se dépose en beaux cristaux prismatiques fusibles à 43°, $C^6H^3Cl^3O^2$, H^2O^2. L'hydrate traité par le gaz chlorhydrique sec perd son eau et se transforme en trichloracétone pure bouillant à 171°.

La trichloracétone se combine à l'acide cyanhydrique comme la dichloracétone, et le produit de la combinaison, soumis à l'ébullition, en présence de l'acide chlorhydrique, se dédouble en ammoniaque et en acide trichloracétique très-instable et sirupeux.

En présence de l'alcool méthylique, l'action du chlore sur l'acétone donne de la tétrachloracétone et les autres produits décrits par M. Bouis (1). La tétrachloracétone forme un hydrate découvert également par M. Bouis; cet hydrate sous l'influence du gaz chlorhydrique sec donne la tétrachloracétone, corps très-volatil, soluble dans l'eau et doué d'une odeur des plus irritantes.

De son côté, M. Grabowski a étudié l'action du chlore sur l'acétone. Ses résultats s'écartent peu des précédents. Il s'est cependant attaché principalement à la recherche et à l'étude des produits qui accompagnent la dichloracétone dans l'action du chlore sur l'acétone d'abord à froid, puis à chaud. Le

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1438.

liquide obtenu en rectifiant ces produits à une température supérieure à celle de l'ébullition de la dichloracétone, contient des composés dont les points d'ébullition s'abaissent sous l'influence des distillations répétées et qui rappellent les isomères de la dichloracétone de MM. Mulder et Markownikoff. Ces composés finissant par se transformer en dichloracétone, l'auteur en conclut que les isomères en question sont des polymères.

Le même chimiste a isolé également dans les produits à température d'ébullition élevée des corps plus riches en carbone que l'acétone, ce qui montre la complexité de la réaction.

Sur l'aloïne de l'aloès des Barbades; par M. Ernest Schmidt (1). — Si l'on prépare de l'aloïne avec de l'aloès de Natal, on voit que le produit obtenu est différent de celui que fournissent, traités de la même manière, les aloès succotrin, de Zanzibar ou de Natal. Ce fait a été établi en 1872 par M. Fluckiger (voir ce recueil, t. XVI, p. 316) et confirmé depuis par M. Telden. (Voir ce recueil, t. XVI, p. 395.) Ce dernier chimiste avait en même temps désigné l'aloïne ordinaire par le nom de barbaloïne.

L'auteur a examiné de nouveau l'aloïne de l'aloès des Barbades. Il a trouvé sa composition identique à celle de l'aloïne fournie par l'aloès succotrin $C^{30}H^{16}O^{14}$. Traité par l'eau bromée, la barbaloïne donne un dérivé tribromé $C^{30}H^{13}Br^{3}O^{14}$. Chauffée avec du zinc en poussière, une aloïne d'origine inconnue a fourni à MM. Graebe et Liebermann (2) de l'anthracène; l'auteur a répété l'expérience avec de la barbaloïne : il a obtenu de l'anthracène mélangé de traces de méthylanthracène. En résumé, ce travail confirme des résultats précédemment acquis.

E. Jungfleisch.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXI, p. 115.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. I, p. 105.

Le Gérant : Georges MASSON.

3719. Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.

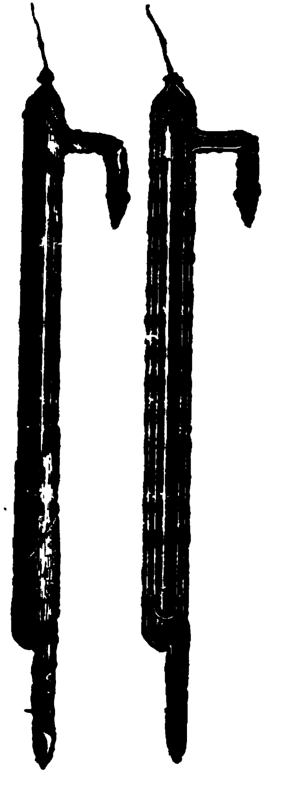
Sur l'absorption de l'azote libre par les principes immédiats des végétaux, sous l'influence de l'électricité atmosphérique; par M. Berthelot.

1. D'après les expériences que j'ai eu l'honneur d'exposer à l'Académie (1), l'azote libre est absorbé directement à la température ordinaire par les matières organiques sous l'influence de l'effluve électrique ; cette absorption a lieu soit avec l'azote pur et sec et les carbures d'hydrogène, circonstance dans laquelle l'oxygène est absolument exclu, soit avec le principe ligneux et la dextrine humides ; elle s'opère également avec l'azote pur et avec l'azote de l'air. Dans ces expériences, l'effluve électrique était développée au moyen de tensions énormes et avec une grosse bobine de Ruhmkorff, c'est-à-dire dans des conditions comparables aux tensions foudroyantes qui se produisent entre les nuages et le sol, pendant la durée des orages : l'application des résultats obtenus à la végétation était donc légitime, mais seulement pour ces conditions exceptionnelles. Cependant on pouvait se demander si l'absorption de l'azote a lieu également sous l'influence des tensions électriques beaucoup plus faibles, qui se produisent incessamment dans l'atmosphère. C'est pour examiner cette question que j'ai institué les expériences présentes, qui démontrent qu'il en est réellement ainsi.

2. Mon appareil se compose de deux tubes de verre mince, tous deux complétement fermés à la lampe et dont l'un est enfermé dans l'autre. Dans le tube intérieur se trouve une feuille d'argent ou de platine, jouant le rôle d'armature interne, roulée en cylindre et appliquée contre la paroi. Elle est fixée à une extrémité avec un fil de platine soudé dans le tube intérieur et soudé également dans le tube extérieur. On met ce fil de platine en communication avec un conducteur électrisé par l'atmosphère, de façon à établir l'armature interne en équilibre électrique avec une certaine couche atmosphérique. D'autre part, une feuille d'étain mince enroulée autour du tube exté-

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie.*

rieur, à l'air libre, joue le rôle d'armature externe, mise en communication avec un sol conducteur. Un certain intervalle de verre sépare la feuille d'étain du fil de platine, et cet intervalle est soigneusement enduit d'une triple couche de gomme laque, afin de prévenir toute déperdition hygrométrique et toute communication entre les deux armatures.



C'est entre les deux tubes de verre, dans l'espace annulaire qui les sépare, que l'on introduit l'azote pur, ou bien l'air ordinaire, après y avoir disposé, soit de longues bandelettes de papier blanc à filtre humide, soit deux ou trois gouttes d'une solution sirupeuse de dextrine : ces introductions de gaz et de matières diverses se font à l'aide de tubes à gaz soudés aux extrémités, et que l'on ferme soigneusement à la lampe après l'introduction. Celle-ci précède d'ailleurs la pose de l'armature d'étain et celle du vernis de gomme laque.

J'ai l'honneur de mettre mon appareil sous les yeux de l'Académie. J'ajouterai encore que, dans certains tubes, l'armature interne a été fixée dans l'espace annulaire lui-même, c'est-à-dire en contact direct avec le papier ou la dextrine, au lieu d'en être séparée par l'épaisseur de verre du tube intérieur. Cette disposition n'a rien changé aux résultats.

3. Entre les deux armatures, j'établis une différence de tension électrique, qui n'est autre que la différence de potentiel entre le sol et une couche d'air située à 2 mètres au-dessus. J'ai opéré à l'Observatoire météorologique de Montsouris, grâce au concours obligeant du directeur, M. Marié-Davy, que je

prie de vouloir agréer l'expression de ma reconnaissance. Pour mettre l'armature intérieure de mes instruments en équilibre électrique avec un point déterminé de l'atmosphère, on employait l'appareil à écoulement d'eau de M. Thomson, appareil mis en œuvre par M. Marié-Davy dans ses mesures relatives à l'électricité atmosphérique, publiées à la fin de chaque mois dans les *Comptes rendus*. Sans discuter les avantages ou les inconvénients de cet appareil, il suffira de dire que les tensions qui ont agi dans mes tubes sont précisément celles qui sont indiquées dans les relevés mensuels des *Comptes rendus* pour les deux mois d'août et de septembre, ou plutôt elle sont moindres, mes tubes donnant lieu à quelque déperdition malgré toutes les précautions.

4. J'ai disposé douze tubes du modèle décrit plus haut; les douze fils de platine qui communiquaient avec les armatures internes étaient assemblés et reliés par un fil métallique; tandis que les douze autres fils qui communiquaient avec les armatures externes étaient aussi reliés ensemble et mis en communication avec le sol.

Cinq de ces tubes renfermaient du papier humide, dont le poids s'élevait à quelques décigrammes;

Cinq, de la dextrine, sous le même poids, avec un peu d'eau;

Deux tubes de chaque espèce (quatre en tout) étaient remplis d'azote pur;

Deux tubes de chaque espèce (quatre en tout) remplis d'air ordinaire;

Un tube de chaque espèce (deux en tout) avait été laissé ouvert, de façon que l'air extérieur pût y pénétrer librement à travers une couche d'amiante.

La capacité de l'espace annulaire renfermant l'azote ou l'air ne dépassait guère 30 à 35 centimètres cubes.

L'intervalle des deux armatures était environ de 5 millimètres.

Sur les quatre tubes remplis d'azote, deux portaient leur armature interne, à l'intérieur du petit tube, de façon que la matière organique fût en contact uniquement avec l'azote et le verre; tandis que l'armature interne des deux autres était située

dans l'espace annulaire en contact avec la matière organique. De même pour les tubes remplis d'air.

5. Voici les résultats que j'ai obtenus, dans des expériences qui ont duré du 29 juillet au 5 octobre 1876, c'est-à-dire un peu plus de deux mois, la tension électrique moyenne ayant été celle de 3 ½ éléments Daniell environ, et ayant oscillé en valeur absolue depuis + 60 Daniell jusqu'à — 180 Daniell environ, dans mes appareils.

Dans tous les tubes sans exception, qu'ils continssent de l'azote pur ou de l'air ordinaire, qu'ils fussent clos hermétiquement ou en libre communication avec l'atmosphère, l'azote s'est fixé sur la matière organique (papier ou dextrine), en formant un composé amidé que la chaux sodée décompose vers 300 à 400°, avec régénération d'ammoniaque. Est-il besoin de dire que les mêmes matières, laissées librement en contact avec l'atmosphère d'une salle de mon laboratoire, n'ont pas donné le moindre signe de la fixation de l'azote? La dose d'azote ainsi fixée sous l'influence de l'électricité atmosphérique peut être évaluée à un ou plusieurs milligrammes par tube. Comme le nombre des tubes susceptibles d'être disposés dans le même circuit pourrait assurément être très-multiplié, sans restreindre les effets électriques ni les effets chimiques qui en dérivent, on voit que la quantité d'azote susceptible d'être fixée sur une surface recouverte de matières organiques pourrait être rendue extrêmement considérable, sans faire intervenir une source de fixation autre que la différence naturelle de potentiel entre le sol et les couches d'air situées à 2 mètres plus haut. On se trouve ainsi dans des conditions analogues à celles de la végétation, agrandies dans le rapport qui existe entre la distance du tube d'écoulement de l'appareil Thomson au sol et la distance des deux armatures de mes tubes,

6. Deux de mes essais permettent même de pousser plus loin la démonstration. En effet, le papier humide contenu dans deux tubes (azote avec armature d'argent dans le tube intérieur, air avec armature de platine dans l'espace annulaire) s'est trouvé recouvert de taches verdâtres, formées par des algues microscopiques, à filaments fins, entrelacés et recouverts de fructifications. Ils tiraient sans doute leur origine de quelques

germes introduits accidentellement avant la clôture des tubes. Or, dans ces deux tubes, il y a eu une fixation d'azote notablement plus forte que dans les tubes privés de végétaux. Dans le tube à azote surtout, les gaz avaient pris une odeur aigrelette et légèrement fétide, analogue à celle de certaines fermentations, et la fixation d'azote était beaucoup plus grande que dans aucun des autres.

7. Ces expériences mettent en lumière l'influence d'une cause naturelle, à peine soupçonnée jusqu'ici et cependant des plus considérables, sur la végétation. Lorsqu'on s'est préoccupé de l'électricité atmosphérique jusqu'à ce jour en Agriculture, ce n'a guère été que pour s'attacher à ses manifestations lumineuses et violentes, telles que la foudre et les éclairs. Dans toute hypothèse, on a envisagé uniquement la formation des acides nitrique, nitreux et du nitrate d'ammoniaque; il n'y a pas eu jusqu'à présent d'autre doctrine relative à l'influence de l'électricité atmosphérique pour fixer l'azote sur les végétaux. Or il s'agit, dans mes expériences, d'une action toute nouvelle, absolument inconnue, qui fonctionne incessamment sous le ciel le plus serein, et qui détermine une fixation *directe* de l'azote sur les principes des tissus végétaux. Dans l'étude des causes naturelles capables d'agir sur la fertilité du sol et sur la végétation, causes que l'on cherche à définir par les observations météorologiques, il conviendra désormais, non-seulement de tenir compte des différences dans les actions lumineuses ou calorifiques, mais aussi de faire intervenir l'état électrique de l'atmosphère.

Différents pouvoirs rotatoires du sucre de canne selon le procédé employé pour les mesurer; par M. CALDÉRON.

Le pouvoir rotatoire des matières actives rapporté à la teinte de passage ou à la lumière jaune monochromatique n'est pas le même. L'auteur a opéré sur le sucre candi blanc et dans un grand nombre d'expériences faites avec des tubes de 0,2 et 0,3 de longueur il a trouvé :

Pouvoir rotatoire moyen (teinte sensible).	$\alpha = 73°,12'$
Pouvoir rotatoire moyen (flamme monochromatique).	$\alpha = 67°,9'$
Différence.	6°,3'

De la coloration artificielle des vins et des moyens de reconnaître la fraude; par E. J. Arm. GAUTIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine (1). (Suite.)

MARCHE SYSTÉMATIQUE A SUIVRE POUR RECONNAÎTRE LA NATURE DES MATIÈRES COLORANTES ÉTRANGÈRES AJOUTÉES AUX VINS. — *Préparation de l'essai.* — Au vin à examiner, on ajoute le dixième de son volume d'un mélange de 1 p. 100 de blanc d'œuf battu et de 1,5 p. 100 d'eau, puis on agite. (Si le vin était très-pauvre en substances tannantes, il faudrait au préalable l'additionner de quelques gouttes d'une solution aqueuse récente de tannin.) On laisse reposer 30 minutes et l'on filtre. La liqueur est ensuite additionnée de bicarbonate de soude étendu, goutte à goutte, jusqu'à n'être que très-légèrement acide, ce que l'on reconnaît à une teinte vineuse violacée particulière. *Toutes les réactions* (sauf celles relatives à la recherche de l'indigo, qui se fait avec le précipité albumineux lui-même) *doivent être essayées sur la liqueur vineuse ainsi préparée, en partie privée de la matière colorante naturelle.*

TABLEAU

Ce tableau se rapporte surtout aux réactions colorées des vins rouges de trois à seize mois, chez lesquels 12 à 25 p. 100 de l'intensité colorante totale sont dus à la matière frauduleuse.

A) — Après avoir mis à part la liqueur vineuse obtenue par le collage du vin (voir ci-dessus *Préparation de l'essai*), on continue à laver sur le filtre le précipité albumineux jusqu'à ce que les liqueurs passent presque incolores. Deux cas peuvent se présenter :	a) — Le précipité dû au collage et retenu par le filtre reste, après lavages, de couleur vineuse, lilas ou marron : *Vin naturel* ou pouvant être *fraudé par la plupart des substances colorantes employées.* On passe à l'essai (C). b) — Le précipité resté sur le filtre est d'une couleur vineuse très-foncée, bleu violacé ou bleuâtre : *Vins des cépages les plus colorés, vins à l'indigo.* On passe à l'essai (B).

(1) *Annales d'hygiène publique et de médecine légale,* t. XLIV. Voir *Journal de pharmacie et de chimie,* t. XXIV, p. 366.

B) — Le précipité de A) (b) lavé à l'eau, puis à deux ou trois reprises à l'alcool à 25 cent., est détaché du filtre. Une partie est mise à bouillir avec de l'alcool à 85° cent. On jette sur un filtre.

a) — La liqueur filtre *rosée ou vineuse*. Une partie du précipité détaché du filtre, délayée dans un peu d'eau, et saturée *avec précaution* par du carbonate de potasse étendu, vire au brun sale ou au brun noirâtre : *Vin naturel, ou pouvant être fraudé avec d'autres substances que l'indigo.* On passe à l'essai (C).

b) — La liqueur filtrée est *bleue*. Une partie du précipité du filtre délayée dans l'eau et traitée, comme ci-dessus, par du carbonate de potasse étendu donne une liqueur *bleu foncé*, qu'une plus grande quantité d'alcali fait virer au jaune : *Préparations diverses d'indigo* (1). . . . . *Indigo.*

C) — 2 cent. cubes de vin suspect sont traités par 6 à 8 cent. cubes d'une solution de carbonate de soude au 200° (suivant la puissance colorante du vin. Le réactif doit être ajouté non-seulement jusqu'à virement de la teinte, mais encore à 1 cent. cube après que ce virement a eu lieu).

a) — *Le mélange avec le carbonate vire au lilas ou violet*, quelquefois il prend seulement une teinte vineuse ou violacée : *Fernambouc, cochenille, phytolacca, fuchsine* (2). *Vins de certains cépages, betterave fraîche, campêche, myrtille, hièble, sureau, phytolacca.* On passe à (D).

b) — Le mélange avec le carbonate alcalin vire au vert bleuâtre avec ou sans *très-légère teinte de lilas* ou de *vineux : Vin, mauve, troëne, myrtille, campêche, sureau, hièble, phytolacca, fuchsine.* On passe à (M).

c) — Le mélange prend une teinte jaune verdâtre, sans bleu ni violet : *Betterave en décoction ancienne ou fermentée, myrtille, vins de quelques cépages.* On passe à (L).

a) — Restent colorés en lilas vineux, rosé, ou violet vineux, ou prennent une teinte lilas

(1) Je ne donne dans ce tableau que le nom de la substance ou du groupe de substances frauduleuses, mais il est bien entendu que ces réactions sont celles que présente leur mélange avec le vin.

(2) Dans ce tableau, nous séparons par des points (...) les substances dont les réactions sont, en général, nettes et faciles à observer, substances que nous inscrivons les premières, de celles avec lesquelles le réactif employé ne donne qu'une coloration difficile à apercevoir ou inconstante.

plus claire : *Fernambouc, campêche, cochenille, vins de quelques cépages*. On passe à (E).

D) — On porte un instant à l'ébullition le mélange lilas vineux plus ou moins net du vin répondant à l'essai (C) (*a*).

b) — Le lilas ou la trace de teinte vineuse disparait (elle peut être remplacée par une teinte jaune ou légèrement marron, ou rousse dans le cas du phytolacca) : *Vin, fuchsine, sureau, myrtille, hièble, phytolacca, betterave fraiche*. On passe à (F).

E) — On traite 4 cent. cubes de vin ayant répondu à l'essai (D) (*a*) par 2 cent. cubes d'une solution d'alun à 10 p. 100, et 2 cent. cubes d'une solution de carbonate sodique cristallisé à 10 p. 100. On jette le tout sur un filtre (1).

a) — *Laque vert jaunâtre clair* (vert jaunâtre ou bleuâtre dans les mélanges avec d'autres cépages). — *Liqueur incolore* verdissant très-légèrement quand on la chauffe. — Son volume d'acétate d'alumine à 2° Baumé décolore le vin en grande partie. Le vin filtré, après avoir été traité par son volume d'eau de baryte saturée à 15°, passe au vert jaunâtre clair lorsqu'on acidule la liqueur par l'acide acétique. *Vins d'aramon purs ou mélangés.*

b) — *Laque bleu verdâtre, vert jaunâtre sale*, suivant cépages ; *très-légèrement vineuse*. — *Liqueur filtrée rose franc* qui se décolore peu à peu quand on la chauffe et que l'eau de chaux ne décolore pas à froid. . . . . *Cochenille.*

c) — *Laque vineuse violacée* dont la couleur fonce à l'air. — *Liqueur filtrée vert bouteille* ou gris légèrement marron si le campêche y est en plus grande quantité. — Cette liqueur *verdit* un peu quand on la chauffe. . . . . *Campêche.*

d) — *Laque lilas ou marron lilas*. — Liqueur filtrée grisâtre avec une teinte marron. — Cette liqueur, lorsqu'on la fait bouillir, prend une *belle couleur de vin vieux*. . . . . *Fernambouc.*

---

(1) L'emploi de l'alun et du carbonate de soude pour reconnaître quelques-unes des fraudes du vin par la coloration des laques formées est due à M. Neès d'Essembeck. On obtient ainsi de bons caractères pour le fernambouc, le campêche, mais il est presque impossible de rien conclure de la couleur des laques lorsque le vin n'est, comme dans nos essais, mélangé que de 12 à 20 p. 100 d'autres matières colorantes étrangères. Il n'en est plus ainsi si l'on examine, non la couleur des laques, mais celle des liqueurs

F) — 4 cent. cubes de vin ayant répondu à l'essai (D) (*b*) sont traités par l'alun et le carbonate sodique comme il est dit en (E), puis on ajoute au mélange 2 ou 3 gouttes de carbonate sodique très-étendu et l'on filtre.	*a*) — La liqueur filtrée passe lilas ou vineux : *Phytolacca, betterave fraîche*. On passe à (G). *b*) — La liqueur filtrée passe vert bouteille ou vert marron : *Vin, fuchsine, sureau, myrtille, betterave*. On passe à (H).	
G) — 2 cent. cubes de vin sont traités par 1 cent. cube de sous-acétate de plomb marquant 15° Baumé. On agite, on jette sur un filtre.	*a*) — La liqueur qui filtre passe *rose;* le rose persiste même en alcalinisant légèrement, il disparaît peu à peu à l'ébullition. L'eau de chaux fait disparaître la couleur rosée. .	*Phytolacca.*
	b) — La liqueur qui filtre passe *jaunâtre* ou de *teinte rousse*.	*Betterave fraîche.*
H) — La laque d'alumine obtenue par l'essai (F) (*b*) était :	*a*) — *Bleu foncé*. En traitant le vin collé par quelques gouttes d'alun on a du violet franc ou du vineux violacé : *Sureau, hièble*. On passe à (I). *b*) — *Vert bleuâtre, verte ou légèrement rosée : Vin, betterave, myrtille, fuchsine*. On passe à (J).	
I) — Après avoir fait subir au vin l'essai (H) (*a*), on en prend 2 cent. cubes nouveaux et on les traite (suivant l'acidité et la couleur plus ou moins foncée du vin collé sur lequel on opère) par 1,5 à 2 cent. cubes d'une solution de bicarbonate de soude à 8 p. 100, chargée d'acide carbonique.	*a*) — La liqueur reste un instant lilas et passe rapidement au *gris verdâtre*. Un échantillon nouveau traité par le carbonate de soude suivant (C) et porté à l'ébullition prend une teinte gris sombre verdâtre.	*Sureau.*
	b) — *La liqueur garde une teinte lilas* ou grise, mélangée de marron ou de lilas sale. — Un échantillon nouveau de vin traité par le carbonate de soude suivant (C) et porté à l'ébullition tend à se décolorer à chaud, le vert étant remplacé par du roux.	*Hièble.*
J) — Après l'essai (H) (*b*) on traite 5 cent. cubes nouveaux du vin collé par 1 à 1,5 cent. cub. d'ammoniaque liquide, en dépassant un		

---

filtrées. C'est ainsi qu'en agissant avec les proportions indiquées plus haut, la laque du vin à la cochenille et celle du même vin non fraudé sont à peu près identiques de couleur, tandis que la liqueur filtrée est rose dans le premier cas, incolore dans le second.

peu la saturation. On porte à l'ébullition, on laisse refroidir. On agite avec 10 cent. cubes d'éther. On décante l'éther, on l'évapore doucement dans une capsule, on acidule le résidu par un peu d'acide acétique.	a) — La liqueur provenant de l'évaporation de l'éther devient *rose* par l'acide acétique (1).	*Fuchsine.*
	b) — La liqueur d'évaporation de l'éther ne rougit pas l'acide acétique : *Vin, betterave fraîche, myrtille.* On passe à (K).	
K) — Un nouvel échantillon de vin suspect est traité suivant (C) par le carbonate de soude.	a) — Le mélange *gris jaunâtre*, légèrement violacé quelquefois, foncé ou devient roux quand on le chauffe : *Myrtille, betterave fraîche.* On passe à (L).	
	b) — *Le mélange verdâtre ou vert bleuâtre*, pouvant avoir une pointe de *vineux*, tend à se décolorer quand on le chauffe.	*Vin naturel.*
L) — On traite par le bicarbonate de soude suivant les règles de I, le vin ayant subi l'essai (C) (*c*) ou (K) (*a*).	a) — *Liqueur gris foncé, légèrement verdâtre*, verte, quelquefois très-faiblement lilas. Le vin collé, traité par son volume d'eau de baryte saturée à 15° et filtrée après 15 minutes, passe jaune sale ou légèment verdâtre. Par son volume d'acétate d'alumine marquant 2° Baumé, il donne un filtratum lilas vineux. — Par quelques gouttes d'aluminate de potasse, il ne change pas de ton. — Par le carbonate de sodium employé suivant (C), la liqueur tend à se décolorer à chaud. — Par le bioxyde de baryum on obtient, au bout de 24 heures, une liqueur à peine rosée, avec ou sans trace de dépôt orangé au contact du bioxyde.	*Vin naturel.*
	Avec les caractères généraux ci-dessus, si par l'eau de baryte employée comme il vient d'être dit le vin donne une liqueur filtrée de couleur madère passant au chamois lorsqu'on l'acidule par l'acide acétique, s'il prend par le bo-	

(1) Cette réaction a été donnée avant moi par divers auteurs, entre autres par A. Casali (*L'Agricoltore*, Bologne, 10 décembre 1870) et par F. Garcin. J'ai seulement tâché de la régulariser. Comme on le verra plus loin, divers autres procédés permettent de retrouver très-aisément la fuchsine.

L) — (*Suite.*)	rax un ton vert foncé légèrement bleuâtre, s'il donne par l'alun et le carbonate sodique, comme il est dit en (E), un précipité vert bouteille foncé légèrement bleu, et s'il reste rose et ne devient pas violet bleuâtre par l'acétate d'alumine.	*Vin teinturier.*
	b) — Par le traitement (L), *liqueur jaune rougeâtre ou brun lilas.* — Par l'eau de baryte suivant (L) (*a*), filtratum jaunâtre. Par l'acétate d'alumine suivant (L) (*a*), filtratum de couleur lilas clair. — Par quelques gouttes d'aluminate de potasse, couleur pelure d'oignon; si l'on augmente la quantité de réactif, couleur vert sale de marron. — Par le carbonate de sodium employé suivant (C), liqueur tendant à passer à chaud au jaunâtre, et au gris jaune sali de roux, si la betterave est plus récente. — Par le bioxyde de baryum, liqueur rouge lavure de chair avec un fort dépôt orange au contact du bioxyde.	*Betterave fermentée ou non fermentée* (1)
	c) — Par le traitement (L), liqueur gris jaunâtre avec pointe de vert ou de roux. — Par l'eau de baryte, suivant (L) *a*), filtratum vert olive jaunâtre. — Par l'acétate d'alumine suivant (L) *a*), filtratum *violet bleuâtre ou lilas violacé.* — Par l'aluminate de potasse suivant (L) (*a*), couleur rose franche; vert jaunâtre si l'on ajoute du réactif. — Par le carbonate de soude employé suivant (C) puis chauffant, la liqueur devient gris foncé. — Par le bioxyde de baryum, liqueur décolorée ou à peine rosée, avec une trace de dépôt orange au contact du bioxyde..	*Myrtille.*

(1) Les teintes lilas vineux ou marron données par les réactifs sont d'autant plus évidentes que la betterave est plus récente. — Mais elles disparaissent très-rapidement et font place aux teintes jaunâtres et à celles que nous indiquons en (L) (*b*) lorsque la décoction de betterave est plus ancienne.

M) — Le mélange de vin et de carbonate alcalin (C) (*b*) est porté à l'ébullition.	*a*) — *Ce mélange se colore en violet* ou lilas violet.	*Campêche.*
	b) — Ce mélange tend à se décolorer ou passe au jaune verdâtre, au vert sombre, au vert marron : *Vins naturels, myrtille, mauve, troëne, hièble, sureau, fuchsine.* On passe à (N).	
N) — On traite le vin qui a répondu à la réaction (M) (*b*) par l'alun et le carbonate de soude comme il est dit plus haut en (E) et l'on filtre.	*a*) — *La couleur du liquide filtré est lilas.*	*Phytolacca.*
	b) — La liqueur filtrée est vert bouteille ou vert marron ; *Vins naturels, myrtille, mauve, troëne, hièble, sureau, fuchsine.* On passe à (O).	
O) — Du vin collé, répondant à l'essai (N) (*b*), on prend 2 cent. cubes que l'on mélange à 3 ou 4 cent. cubes (suivant l'intensité de la coloration) d'une solution de borax (1) saturée à 15°.	*a*) — La liqueur garde une teinte lilas vineux ou violacé : *Hièble, sureau, myrtille, troëne.* On passe à (P).	
	b) — La liqueur prend un ton gris bleuâtre, gris fleur de lin, gris verdâtre ou vert bleuâtre ; quelquefois elle a une pointe très-faible de violet : *Vin pur, myrtille, mauve, fuchsine.* On passe à (R).	
P) — On traite par le bicarbonate de soude, comme il est dit en (I), une nouvelle portion du vin ayant répondu à l'essai (O) (*a*).	*a*) — La teinte, d'abord lilas, passe ensuite au gris légèrement marron ou au marron. — Si l'on ajoute à un échantillon de vin du carbonate de soude suivant (C) et qu'on porte à l'ébullition, l'essai tend à s'éclaircir en perdant son ton vert. — La laque alumineuse obtenue suivant (E) est vert bleu foncé.	*Hièble.*
	b) — L'essai reste gris teinté de vert, vert bouteille ou jaunâtre. Quelquefois (*sureau*) il prend après l'action du réactif un ton lilas qui disparait presque aussitôt en passant au gris vert bleuâtre : *Myrtille, sureau, troëne.* On passe à (Q).	

(1) Ce réactif excellent a été indiqué par M. Moitessier, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier, pour reconnaître un certain nombre de matières colorantes ajoutées aux vins. Le borax colore en lilas vineux ou violacé les vins mêlés de fernambouc, campêche, betterave, phytolacca, cochenille, sureau, fuchsine, hièble, troëne, etc. Mais j'ai renoncé à généraliser son emploi après m'être aperçu que certains vins, et spécialement ceux des cépages d'aramon quelquefois de carignane et de pinot, parfaitement purs, se coloraient aussi par le borax en lilas vineux.

Q) — Un échantillon de vin ayant répondu à l'essai (P) (*b*) est traité par l'alun et le carbonate de soude, comme il est dit en (E). On agite, et après quelques instants on jette sur un filtre.	*a*) — *La laque alumineuse restée sur le filtre est vert bleu foncé* et la liqueur qui passe est vert bouteille clair. Un échantillon de vin, traité par le carbouate de soude suivant (C) et porté à l'ébullition, s'assombrit et devient gris un peu verdâtre.	*Sureau.*
	b) La laque alumineuse restée sur le filtre est verdâtre ou bleuâtre clair; la liqueur filtrée est vert bouteille clair. Un essai traité suivant (C) par le carbonate de soude et porté à l'ébullition, passe au jaunâtre sale.	*Troëne.*
	c) — La liqueur alumineuse restée sur le filtre est vert cendré, légèrement rosée. La liqueur filtrée est vert bouteille avec pointe de marron. Un essai, traité par le carbonate sodique suivant (C) et porté à l'ébullition devient gris foncé.	*Myrtille.*
R) — Un échantillon du vin ayant répondu à l'essai (O) (*b*) est traité par l'ammoniaque et l'éther, comme il est dit en (I).	*a*) — L'éther étant décanté et évaporé, le liquide qui reste *devient rose* lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide acétique.	*Fuchsine.*
	b) — L'éther décanté et évaporé, le liquide qui reste ne devient pas rose par l'acide acétique : *Vins naturels, mauve, myrtille.* On passe à (S).	
S) — Le vin ayant répondu à l'essai (R) (*b*) est traité par son volume d'une solution d'acétate d'alumine marquant 2° au pèse-acide Baumé.	*a*) — La teinte du mélange reste vineuse : *Vins naturels, myrtille.* On différencie comme il est dit en (L) (*a*) et (L) (*c*).	
	b) — La teinte du mélange devient violacé bleuâtre : *Mauve, myrtille.* On passe à (T).	
T) — Le vin ayant répondu à l'essai (S) (*b*) est traité par l'alun et le carbonate de soude suivant les règles données déjà en (E). Au bout de quelques instants on jette sur un filtre.	*a*) — Laque vert clair légèrement bleuâtre et rosée; liqueur filtrée vert bouteille clair avec pointe de marron. Par le borax, comme il est dit en (O), et surtout si l'on concentre un peu l'essai, liqueur grise avec une pointe de violet. En ajoutant 3 c. cub. d'ammoniaque (solution de 10gr d'ammoniaque liquide en 100gr d'eau) à 2 cent. cubes de vin collé, on observe, après avoir étendu l'essai de son volume d'eau, une teinte gris jaunâtre ou verdâtre ou gris verdâtre	

T) — (*Suite.*)	clair. Les autres caractères comme en (L) (c).	*Myrtille.*
	b) — Laque alumineuse vert légèrement bleuâtre exempte de rose; liqueur filtrée vert bouteille clair. — Par le borax, liqueur gris bleu verdâtre. Par l'ammoniaque, comme il est dit en (T) (*a*) coloration vert bouteille assombrie. Par l'acétate d'alumine, employé comme en (S), coloration violet bleuâtre.	*Mauve noire.*

La marche systématique que nous venons d'indiquer, quand elle est suivie pas à pas, permet de retrouver non-seulement une matière colorante unique, mais *plusieurs matières colorantes à la fois introduites dans un même vin.* Dans ce cas complexe spécial, qui tend à devenir la règle générale, la détermination de chaque substance colorante est, il est vrai, plus difficile à faire; mais les indications du tableau suivies et observées avec soin, sont encore en général suffisantes pour résoudre le problème.

Il sera toutefois bon de constater avant toute chose, par les réactions spéciales à la fuchsine, l'absence ou la présence de cette substance dans le vin suspect (1).

Après avoir appliqué dans chaque cas la marche du tableau précédent, on arrive par toute une suite de réactions à démontrer ou à considérer comme très-probable l'existence dans le vin suspect d'une ou plusieurs matières colorantes étrangères, telles que sureau, mauve, cochenille, fuchsine, etc., mais l'expert ne devra point se hâter de conclure. Il sera bon qu'il

(1) Dans plusieurs analyses de vin faites au laboratoire du Val-de-Grâce, on a employé avec un plein succès, pour reconnaître la fuchsine, le procédé de MM. Fallières et Garcin, modifié par M. Jacquemin. On sait qu'il consiste à chauffer dans une capsule de porcelaine 100 centimètres cubes de vin de manière à chasser tout l'alcool, à traiter à froid par un excès d'ammoniaque, en ayant soin d'agiter vivement, à ajouter enfin 80 centimètres cubes d'éther afin de dissoudre la fuchsine ammoniacale. On décante l'éther, on le recueille dans une capsule de porcelaine et on l'évapore doucement, après y avoir introduit de la laine à broder ou de la soie. Ces matières prennent une *belle nuance rose caractéristique*. Ce caractère, que l'on constate facilement, ne laisse aucun doute sur la présence de la fuchsine dans le vin. P.

cherche à caractériser plus complétement chacune des substances qu'il vient de déterminer.

Ce sont ces réactions spécifiques que nous allons indiquer dans le paragraphe suivant.

(*La fin prochainement.*)

Recherches sur la disparition de l'ammoniaque contenue dans les eaux (première partie); par M. A. HOUZEAU.

L'ammoniaque, dont l'existence dans les eaux a été signalée pour la première fois par M. Chevreul, est sujette, dans ces liquides naturels, à de grandes variations. On sait, depuis les importants travaux de M. Barral et de M. Boussingault sur cette question, que les eaux de source et de rivière en contiennent fort peu, tandis que les eanx météoriques (pluie, rosée, brouillard) en sont quelquefois très-riches. Le voisinage d'un centre de population exerce même une influence sensible sur la teneur en ammoniaque de ses eaux souterraines : ainsi un grand nombre de puits de Paris fournissent une eau très-ammoniacale.

J'ai eu l'occasion de confirmer à Rouen les observations que l'éminent professeur du Conservatoire des Arts et Métiers avait faites à Paris.

Mais ce qui est bien moins établi, c'est la rapidité avec laquelle les eaux de puits perdent leur principe ammoniacal, alors même qu'elles sont enfermées dans des vases hermétiquement bouchés.

Premier exemple. — Eau de puits : très-limpide, sans saveur ni odeur. On la conserve dans un flacon bouché à l'émeri.

Le 23 septembre 1874, jour où elle a été extraite du puits, elle contient par litre.......... 7^{mg},3 d'ammoniaque.
Le 26 novembre 1874, elle n'en renferme plus que. 0^{mg},4 —

Même eau, puisée le 4 décembre 1874 :

Elle contient, par litre............ 18^{mg},6 d'ammoniaque.
Le 8 mars 1875, elle n'en renferme plus que. 0^{mg},4

Deuxième exemple. — Eau d'un autre puits : limpide, fraîche, sans saveur ni odeur.

	Ammoniaque dans 1 litre.
Le 9 juin 1874.	18^{mg},2
Le 26 novembre 1874.	0^{mg},2

Ainsi la disparition du principe ammoniacal est un fait certain.

Mais quelle part peut avoir la lumière sur ce phénomène ?

Pour résoudre la question, on a divisé en deux parties égales un volume suffisant d'une même eau de puits.

L'une des parties a été exposée au soleil, dans un flacon bouché à l'émeri, tandis que l'autre a été conservée dans un vase semblable, placé à côté, mais entièrement recouvert d'un double papier noir.

Voici quels ont été les résultats :

Eau, au sortir du puits, le 14 mai 1875.	4^{mg},7
Eau conservée pendant treize jours dans l'obscurité. . .	2^{mg},6
Eau exposée pendant treize jours au soleil.	0^{mg},3

Conclusions. — La lumière favorise la disparition de l'ammoniaque, mais elle n'est pas indispensable au phénomène.

Il suit de là néanmoins un procédé pratique d'épuration des eaux sous le rapport de leur principe ammoniacal, il suffit de les exposer au soleil.

Il ne serait pas impossible, en outre, que la pauvreté en ammoniaque, signalée par M. Boussingault, des eaux qui circulent à la surface du globe (rivières, lacs, océans), n'eût, en partie du moins, pour origine cette influence de la lumière.

La rapidité avec laquelle, on le voit, l'ammoniaque peut disparaître dans certaines eaux, m'a suggéré l'idée de voir s'il en serait de même de l'ammoniaque artificielle ajoutée à ces eaux. Il y avait là, au point de vue physiologique d'une certaine nutrition, un fait même intéressant à constater.

Parmi les eaux dont je disposais, j'ai choisi celle dont la teneur en ammoniaque était la plus faible; elle contenait par litre 2^{mg},1 d'alcali volatil.

A ce volume d'eau, j'ai ajouté une quantité de carbonate d'ammoniaque préparé artificiellement, représentant, d'après un dosage très-exact, 25^{mg},5 AzH^3, c'est-à-dire douze fois l'alcali contenu normalement dans l'eau.

Ainsi le liquide, objet de l'observation, contenait par litre :

Ammoniaque naturelle.	2^{mg},1
Ammoniaque artificielle.	25^{mg},5
Ammoniaque totale.	27^{mg},6

Après quarante jours de conservation dans un flacon bouché et entièrement rempli du liquide, l'eau contenait :

Ammoniaque.	17^{mg},4
D'où ammoniaque disparue.	10^{mg},2

La deuxième partie de ce travail sera consacrée aux modifications que l'ammoniaque éprouve dans les conditions qui viennent d'être signalées.

Influence des changements considérables de la pression de l'air sur les êtres vivants; par M. Paul Bert, prefesseur à la Faculté des sciences (1).

1° *Air raréfié.* — M. Bert rappelle d'abord que la pression barométrique va en diminuant de 1 centimètre environ pour chaque centaine de mètres en verticale; c'est ainsi que sur l'*Himalaya* on a 39 centimètres de pression et dans l'ascension en ballon de M. Glaisher (8,840 mètres), 24 centimètres seulement, au lieu de 76 centimètres, au bord de la mer. Il rappelle également l'influence pernicieuse de la pression diminuée, les accidents qui en résultent et qui ont été observés dans maintes circonstances.

Parmi les théories proposées pour expliquer les malaises qu'on éprouve sur les hautes montagnes, il en est une qui a été presque universellement admise. On admet que le corps de l'homme est soumis en moyenne à la pression de 18,000 kilogrammes, et qu'il est en équilibre avec cette énorme pression. Quand elle diminue, ajoute-t-on, on observe les congestions, les hémorrhagies des muqueuses et de la peau, etc.

Mais cette théorie est en désaccord avec les lois de la phy-

(1) Extrait d'une conférence faite à la Sorbonne, dans la séance annuelle de la Société des amis des sciences. Nous devons la communication des gravures à l'obligeance de MM. Bert et Masson.

sique et l'on ne saurait admettre que le corps de l'homme supporte réellement un poids de 18,000 kilogrammes. L'incompressibilité à peu près absolue de nos tissus explique comment nous résistons à une pareille pression.

Une autre théorie plus sérieuse a été émise d'abord par M. de Saussure et appuyée ensuite par les observations et les expériences de MM. Martius, Jourdanet et Paul Bert. Il résulte de leurs travaux que les accidents de la décompression rapide ou lente sont simplement dus à la moindre quantité d'oxygène contenu dans le sang. L'expérience suivante démontre de la manière la plus nette que la diminution de pression barométrique n'est mécaniquement pour rien dans des phénomènes qu'elle occasionne exclusivement par voie chimico-physique, en ne permettant pas au sang de se charger suffisamment d'oxygène.

Un moineau est placé sous une cloche pneumatique A (*fig.* 1) communiquant avec un tube manométrique CE. Par le tube B

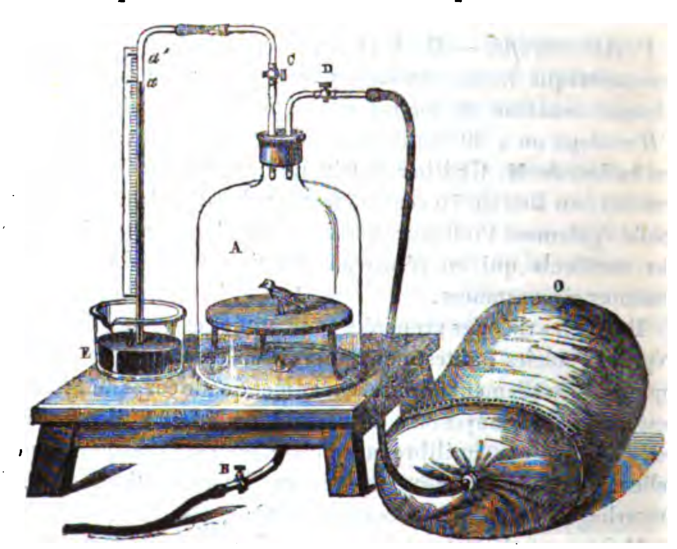


Fig. 1.

on diminue graduellement la pression. Quand le manomètre n'indique plus que 30 centimètres de pression réelle dans la

cloche, l'oiseau donne des signes de malaise assez graves; à 20 centimètres, il titube, trébuche, tombe sur le flanc; à 18 centimètres, il s'agite violemment et mourrait en quelques secondes si on le laissait dans cette situation. On se hâte de placer en *a* un indice qui indique la hauteur à laquelle était parvenue la colonne de mercure, et, ouvrant le robinet D, on fait rentrer dans la cloche non de l'air, mais de l'oxygène, contenu dans le sac de caoutchouc O. Immédiatement, l'oiseau revient à lui; on le laisse un peu respirer, puis on fait recommencer la dépression dans les mêmes conditions. Or on passe la pression de 30 centimètres, de 25 centimètres, sans accident; ce n'est que vers 20 centimètres que l'oiseau paraît un peu mal à l'aise; à 13 centimètres en *a'*, pression bien moindre que la première fois, et bien évidemment sa vie n'est nullement en danger. Si on laissait encore une fois rentrer de l'oxygène, on pourrait pousser plus loin la dépression.

Il est donc bien évident que ce n'est pas la diminution de pression mécanique qui occasionne les accidents, mais bien la moindre tension de l'oxygène dans l'air dilaté, tension qui empêche l'oxygène de pénétrer en quantité suffisante dans le sang.

M. Bert a fait la même expérience sur lui-même, avec des résultats tout aussi frappants. Il a installé dans le laboratoire de physiologie de la Sorbonne de vastes appareils avec lesquels il a pu étudier à l'aise les effets de l'air comprimé et de l'air dilaté. La chambre à air dilaté se compose de deux cylindres en tôle boulonnée dans laquelle une pompe mue par la vapeur permet de faire progressivement le vide (*fig.* 2). Il s'est placé dans cet appareil, muni d'un grand sac de caoutchouc qui renfermait de l'oxygène. Puis, la pompe étant mise en mouvement, il a éprouvé les accidents ordinaires de la décompression : accélération de la respiration et du pouls, dégoûts, nausées, troubles sensoriels et intellectuels, etc.; mais tous ces accidents disparaissaient aussitôt qu'il respirait l'oxygène contenu dans le sac, et ils se reproduisaient lorsqu'il revenait à l'air ordinaire. Le pouls augmentait au fur et à mesure que baissait la pression, mais il tombait en respirant de l'oxygène. Lorsque la respira-

tion de l'oxygène était continue, la pression pouvait s'abaisser à 246 millimètres sans donner lieu à aucun résultat fâcheux.

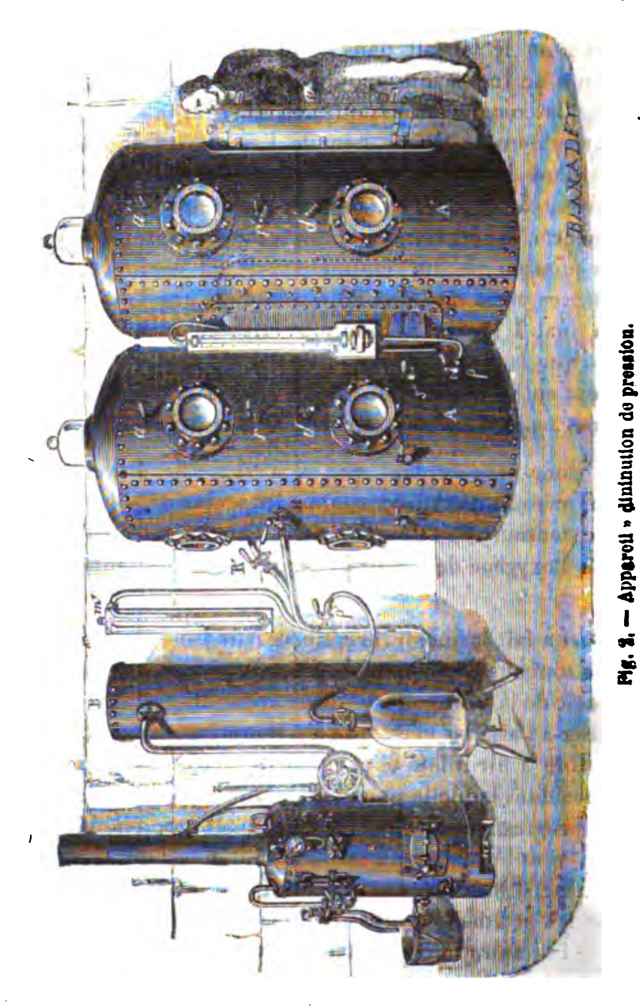


Fig. 2. — Appareil à diminution de pression.

Deux autres personnes sont entrées comme M. Bert, dans les cylindres, et ont éprouvé les mêmes accidents et la même action bienfaisante de l'oxygène; c'étaient MM. Crocé-Spinelli Sivel. M. Crocé, fort sensible à la décompression, avait les

lèvres et les oreilles noires et ne voyait presque plus son papier lorsqu'il se décida à avoir recours à l'oxygène; l'effet fut instantané.

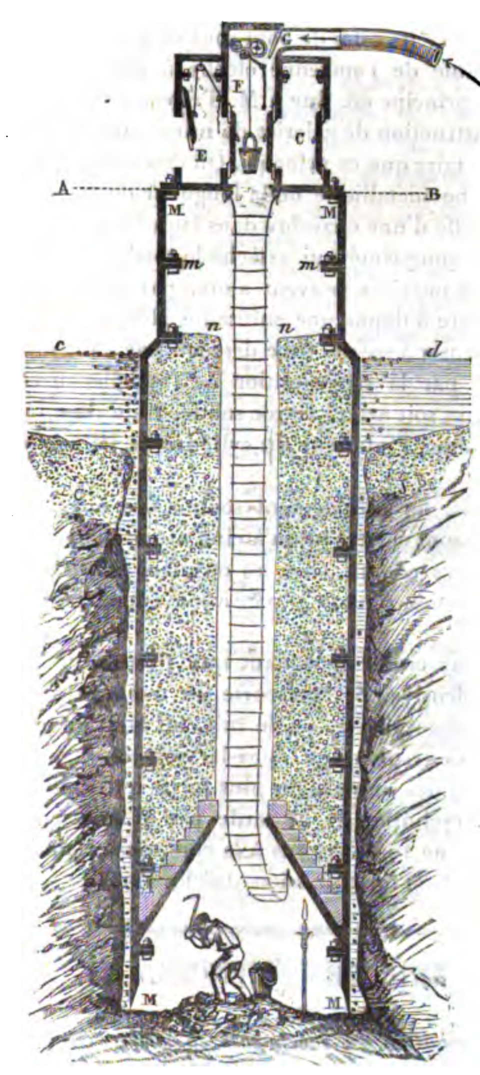


Fig. 3. — Fonçage d'une pile de pont par la méthode Triger; figure schématique (d'après M. Foley).

Ainsi, les accidents de l'air déprimé sont des accidents d'asphyxie que l'on combat efficacement par la respiration d'un air d'autant plus riche en oxygène que la pression est plus basse.

2° *Air comprimé.* — Les fortes pressions sont employées fréquemment par l'industrie depuis quelques années, et cela dans deux circonstances principales : les pêches sous-marines et le fonçage des piles de pont.

Dans les pêches sous-marines, le plongeur coiffe sa tête d'un casque de métal présentant des ouvertures vitrées et dans lequel on envoie, à l'aide d'une pompe, de

l'air comprimé assez fortement pour pouvoir s'échapper par des orifices spéciaux.

Les appareils à foncer les piles de pont sont un perfectionnement très-remarquable de l'ancienne cloche à plongeur. La découverte de leur principe est due à M. Triger, qui en 1841 l'appliqua à la construction de galeries de mine sous la Loire. Rien de plus élémentaire que ce principe. On descend dans le lit du fleuve un tube métallique de la longueur de la pile à construire; il est coiffé d'une chambre dans laquelle une soufflerie injecte de l'air comprimé qui assèche le fond du tube et sort tout autour; les ouvriers peuvent alors, par un système de porte dont la figure 3 donne une suffisante idée, descendre jusqu'au sol et y creuser à sec; le tube descend par son propre poids : on l'allonge par la superposition de rondelles successives, jusqu'à ce qu'on soit arrivé au roc solide. Il ne reste plus qu'à remplir de béton l'intérieur du cylindre et la pile est terminée.

Dans ces appareils, on a également soumis des ouvriers à des pressions qui se sont élevées jusqu'à cinq atmosphéres. Or, chez les *scaphandriers* comme chez les ouvriers *tubistes*, des accidents ont été signalés, dont la gravité a souvent entraîné la mort.

Il ne faudrait pas croire cependant que l'action de l'air comprimé soit inoffensive. Si l'on porte un moineau à une pression de vingt atmospheres, on le voit, au bout de quelques minutes, pris de trépidations dont la violence augmente jusqu'à le jeter dans des convulsions plus fortes que celles du tétanos ou de la strychnine; il ne tarde pas à mourir. Ces symptômes terribles ne sont pas dus à la compression, mais à l'oxygène qui, à une trop forte pression, tue les animaux.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Note sur la transformation du saccharose en sucre réducteur, pendant les opérations du raffinage; par M. Aimé GIRARD.

Au premier rang, parmi les impuretés qui exercent une

influence sur le rendement des sucres bruts au raffinage, les praticiens placent le sucre réducteur que renferment surtout les produits de la canne, sucre réducteur qu'habituellement on désigne sous le nom de *glucose*.

Jusqu'à ces derniers temps on avait admis que ce glucose, par sa seule présence, immobilisait, à l'état de sirop, dans la mélasse, une proportion double de saccharose. M. Maumené, il est vrai, avait, en 1870, émis des doutes à ce sujet, mais ces doutes, n'étant pas accompagnés d'une démonstration expérimentale, n'avaient pas prévalu.

Plus récemment, un travail important de M. Durin est venu modifier complétement les idées ayant cours à ce sujet et établir que le glucose ne possède qu'un coefficient d'immobilisation très-faible, si toutefois il en possède un.

Cependant l'influence redoutable du glucose au raffinage ne saurait être niée, mais cette influence est toute différente de ce que l'on avait cru jusqu'ici.

M. Feltz, dans une étude remarquable publiée en 1872, a ouvert la voie dans laquelle il convient de rechercher l'origine de cette influence. Ce savant a démontré en effet qu'un mélange, à proportions variables, de saccharose et de sucre interverti par les acides, soumis à la température de 70° et mieux à l'ébullition, va se chargeant peu à peu en glucose.

Mais les résultats obtenus par M. Feltz ne sauraient être considérés comme absolument concluants : d'une part, en effet, les produits employés étaient des produits artificiellement préparés; d'une autre, la perte en sucre cristallisable n'était point mesurée comparativement à la production du glucose.

Pour obtenir sur ce point une certitude complète, c'était chose nécessaire que d'opérer avec des produits industriels et de déterminer à l'aide du polarimètre les relations entre le saccharose disparu et le glucose formé.

Désireux de donner à cette question une solution expérimentale, j'ai pris moi-même, en raffinerie, à Nantes, au Havre, à Paris, au pied des filtres, dans les bacs, etc., des échantillons d'origine certaine (sirops et masses cuites), les uns à réaction neutre, les autres à réaction acide; ces échantillons, après analyse, ont été maintenus pendant des temps variables à une

température de 65° environ, n'excédant pas, par conséquent, la température à laquelle ils se trouvent soumis pendant les opérations de la raffinerie, depuis la fonte des bruts jusqu'à la cristallisation des vergeoises. Et toujours, dans ces conditions, j'ai vu la proportion de saccharose diminuer, la proportion de glucose, au contraire, augmenter dans une large mesure ; c'est ce que montre le tableau suivant :

Nature du produit	Temps de chauffe.	Sucre cristallisable		Sucre réducteur	
		avant.	après.	avant.	après.
Travail du sucre exotique.					
Sirop de communes, acide (M. R.).	18h	36,5	31,20	19,4	22,40
Sirop de vergeoises, acide (M. R.).	18	32,0	29,75	19,9	22,60
Sirop de vergeoises, acide (M. R.).	40	32,0	27,50	19,9	22,34
Sirop de bâtardes, acide (E.). . .	50	33,5	24,00	14,90	20,40
Sirop de communes acide (M. R.).	60	36,5	16,75	non dosé	non dosé
Sirop de vergeoises, acide (A.). .	36	43,0	40,00	10,72	11,90
Masse cuite de 3e jet, acide (C.).	40	62,7	57,5	10,28	15,25

De l'étude de ce tableau résultent, de suite, plusieurs faits importants : d'abord l'intensité même du phénomène, puis le fait de l'altération du saccharose non-seulement dans les milieux acides, mais encore dans les milieux neutres et même tendant vers l'alcalinité ; enfin l'inégalité, dans certains cas, entre les proportions de saccharose disparu et de glucose formé.

C'est dans les travaux classiques de M. Peligot sur les transformations des sucres qu'il faut, je crois, chercher l'explication de ces faits. M. Peligot nous a appris, en effet, avec quelle facilité le glucose, sous l'influence d'actions diverses, se transforme en composés acides, et j'ai précisément constaté que, dans les expériences ci-dessus relatées, les sirops neutres ou légèrement alcalins avaient acquis une acidité prononcée ; j'ai constaté, en outre, que, pour chacun de ces produits, la proportion des matières précipitables par l'acétate de plomb était beaucoup plus considérable après qu'avant la chauffe. C'est donc, très-probablement, à une altération du glucose préexistant et à l'influence exercée par les produits de cette altération sur le saccharose qu'est due la transformation de celui-ci.

Quelle que soit, d'ailleurs, l'explication théorique des faits que je viens d'exposer, on peut considérer comme démontré, dorénavant, ce fait affirmé par les personnes versées dans l'art

du raffinage, mais mis en doute par beaucoup d'autres, qu'au cours des opérations que cet art comporte une quantité importante de saccharose se trouve transformée en sucre réducteur et que l'auteur de cette transformation n'est autre que le sucre réducteur lui-même préexistant dans les produits bruts.

Le minerai de nickel de la Nouvelle-Calédonie ou « garniérite »; par M. J. Garnier.

Les minerais de nickel de la Nouvelle-Calédonie sont devenus l'objet d'une exploitation active. Ce ne sont pas des arsénio-sulfures de nickel comme ceux que l'on a utilisés jusqu'ici, mais bien des silicates de nickel et de magnésie. On trouve ce minerai au sein des masses serpentineuses, très-abondantes en divers points de l'île, et en association avec deux euphotides, diorites, amphibolites, etc. Tantôt cette combinaison du nickel se montre sur ces roches diverses, comme un enduit d'un beau vert; tantôt elle les pénètre et les colore d'une manière plus ou moins intense; tantôt elle y forme des filets, qui peuvent prendre l'importance et la régularité de filons; tantôt enfin des rognons ou amas. Comme on devait s'y attendre, le nickel a pour compagnons le fer, le chrome et le cobalt; ces métaux, surtout les deux premiers, sont d'une abondance qui est peut-être sans exemple; leur mode de gisement est analogue à celui du nickel, sauf que, dans les points de la Nouvelle-Calédonie où l'on rencontre le cobalt, ce dernier métal était associé à du manganèse formant des masses plus ou moins volumineuses et pures, au sein de roches friables, arénacées, formées de débris feldspathiques et magnésiens.

M. Garnier paraît être le premier qui ait étudié sérieusement le minerai de nickel, si abondant parmi les roches serpentineuses de la Nouvelle-Calédonie.

Dans une note présentée à l'Académie des sciences, MM. Cristofle et Bouilhet annoncent que ces minerais sont aujourd'hui en pleine exploitation et que plusieurs chargements sont dirigés sur la France. Ces industriels ont établi une usine pour traiter dans notre pays ce précieux métal.

Ces minerais ne contiennent ni soufre ni arsenic : ce sont des hydrosilicates de magnésie et de nickel, renfermant de 6 à 20 p. 100 de nickel. Ceux qu'on envoie en France contiennent 18 p. 100 de protoxyde de nickel.

Le métal extrait de ces minerais est obtenu soit par la voie humide, soit par un procédé mixte de voie humide et de voie sèche. Le métal obtenu dans les deux cas est d'excellente qualité; il titre 98 p. 100, d'après M. Riche. Il forme avec 50 p. 100 de cuivre un alliage remarquable par sa malléabilité, son homogénéité et sa blancheur. On le lamine en feuilles minces de $\frac{5}{100}$ de millimètre et on l'étire en fils extrêmement fins.

Recherches sur des dérivés de l'éther acétylvalérianique;
par M. Eug. Demarçay.

L'éther acétylvalérianique dont il s'agit se prépare en faisant réagir l'iodure d'isopropyle sur l'éther acétylacétique sodé. La réaction est la suivante :

$$C^6H^9O^3Na + C^3H^7I = NaI C^9H^{16}O^3.$$

Ce composé, qui représente l'un des dérivés acétylés de l'acide valérianique ordinaire, est un liquide incolore d'une odeur agréable, bouillant entre 200 et 202, sous la pression de 758 millimètres. Agité avec une solution étendue de perchlorure de fer, il la colore en rose violacé pâle.

Traité successivement par le brome et la potasse alcoolique, cet éther donne naissance à des produits différents suivant les proportions de brome employées. Verse-t-on une molécule de brome dans une molécule d'éther acétylvalérianique, on observe une décoloration immédiate du brome en même temps qu'une production abondante d'acide bromhydrique. Il faut avoir soin de maintenir le liquide à une basse température durant cette réaction.

L'huile ainsi obtenue est traitée par un excès de potasse alcoolique concentrée. Le résultat de l'opération dissous dans

trois à quatre fois son volume d'eau et additionné d'un excès d'acide chlorhydrique abandonne à l'éther un corps qui se dépose par l'évaporation de ce dissolvant en longues aiguilles brillantes colorées en brun par une matière étrangère. Débarrassé de cette impureté par la compression entre des feuilles de papier buvard et plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, ce corps se présente sous la forme d'aiguilles de quelques millimètres de longueur qui, vues au microscope, ont l'aspect de lamelles rectangulaires longues et étroites. Ce corps, qui jouit de propriétés acides, est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il fond de 121 à 123° et bout en s'altérant un peu vers 260°. Sa composition se rapproche beaucoup de celle de l'acide angélique. Son point d'ébullition élevé tendrait plutôt à le faire considérer comme l'anhydride oxyvalérianique. Les petites quantités de cet acide que j'ai eues entre les mains ne m'ont pas permis d'examiner encore ce point non plus que les autres propriétés de ce corps. J'ai constaté toutefois qu'il n'est attaqué par le brome ni à froid ni à une température de 80° environ; plus haut il y a attaque avec dégagement d'acide bromhydrique.

Si, au lieu de faire réagir une molécule de brome, on en fait réagir deux et que l'on traite le produit obtenu comme précédemment, on obtient un acide solide coloré en jaune et qu'il est très-difficile d'obtenir tout à fait pur. Cet acide fond à une température de 184° et bout en se décomposant vers 270 à 280°. Il passe à cette température une huile qui, au contact de l'eau, régénère l'acide primitif; en même temps il y a destruction d'une portion de la matière. Cet acide, qui est doué d'une saveur fort aigre, est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le dissout en fortes proportions, ainsi que l'alcool et l'éther; il est très-peu soluble dans le chloroforme. La benzine, qui, à froid, en dissout de faibles proportions, l'abandonne en cristaux par évaporation spontanée très-lente. Les autres dissolvants l'abandonnent sous forme de petits mamelons qui, au microscope, paraissent constituer des agglomérations d'aiguilles très-ténues. L'analyse assigne à ce produit une composition très-voisine de celle d'un *acide oxy-*

angélique. Il se combine à froid avec le brome pour donner des cristaux qui n'ont pu être encore examinés.

Sur deux nouvelles urées sulfurées; par MM. Ph. de Clermont et E. Wehrlin.

Crésylsulfocarbamide. — Cette urée se produit en faisant réagir du chlorhydrate de paratoluidine sur du sulfocyanure d'ammonium, en présence de l'eau, à la température du bain-marie. Le mélange, d'abord intégralement soluble dans l'eau, renferme, au bout d'un temps très-court de chauffe, une matière insoluble dans l'eau. On lave à l'eau jusqu'à ce que le sel de fer ne donne plus de réaction rouge due au sulfocyanure; on dissout dans l'alcool bouillant, qui, par le refroidissement, laisse déposer des cristaux de crésylsulfocarbamide, $CS, AzH^2, AzHC^7H^7$.

Cette urée cristallise en petites lames incolores, transparentes et brillantes. Elle a une saveur amère, persistant longtemps; elle est peu soluble dans l'eau et dans l'éther à froid et à chaud, assez soluble dans l'alcool bouillant et beaucoup moins dans l'alcool froid. Son point de fusion est situé à 188°. La potasse la décompose en régénérant de la toluidine.

Naphtylsulfocarbamide, $CS, AzH^2, AzHC^{10}H^7$. — Cette urée se prépare exactement comme la précédente, en remplaçant dans la réaction la toluidine par la naphtylamine. Elle est en petits cristaux prismatiques à base rhombe, incolores, transparents, généralement agglomérés les uns aux autres et fusibles à 198°. Ils brunissent à l'air, sont peu solubles dans l'eau et dans l'éther, aussi bien à chaud qu'à froid, assez solubles dans l'alcool bouillant, mais très-peu solubles dans l'alcool froid. La saveur de cette urée est amère, mais bien moins que celle de la crésylsulfocarbamide. La potasse la décompose avec production de naphtylamine. L'acide nitrique la colore en rouge intense. L'oxyde de plomb, en présence de l'alcool bouillant, la désulfure complétement au bout de très-peu de temps

et fournit un corps cristallisé, dont on s'occupe en ce moment de reconnaître la nature.

Lorsqu'on dissout la naphtylsulfocarbamide dans de l'acide sulfurique, et qu'on ajoute ensuite un peu d'acide nitrique à la solution, il y a dégagement de vapeurs nitreuses et production d'une matière jaune floconneuse, peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool; elle a un pouvoir tinctorial intense et colore la soie en beau jaune.

M. H. Schiff avait déjà signalé une matière jaune, prenant naissance dans les mêmes circonstances, avec la dinaphtylsulfocarbamide. La phénylsulfocarbamide, ainsi qu'on l'a constaté, se comporte comme la naphtylsulfocarbamide, lorsqu'on la soumet à l'action de l'acide sulfurique et qu'on ajoute ensuite un peu d'acide azotique.

Sur la décomposition des carbonates insolubles par l'hydrogène sulfuré; par MM. NAUDIN et MONTHOLON. — M. Sainte-Claire-Deville a expliqué les phénomènes de décomposition, par l'hydrogène sulfuré, des carbonates alcalins dissous dans l'eau, en admettant que l'acide carbonique du sel est volatil dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré. Ces carbonates doivent donc être décomposés en vertu des lois de Berthollet. Inversement, l'hydrogène sulfuré des sulfures solubles est volatil dans une atmosphère d'acide carbonique.

Les auteurs ont observé les mêmes phénomènes avec les carbonates insolubles. Ainsi, en mettant en suspension dans l'eau distillée du carbonate de baryte, à la température de 10°, et en faisant barboter de l'hydrogène sulfuré de manière à mettre en mouvement le carbonate insoluble, ils ont observé que 100 grammes de matière délayés dans 10 grammes d'eau distillée étaient transformés, après une heure, en 9,5 de sulfure, et après 6 heures, en 15,3 de sulfure. Après 8 heures, la quantité de carbonate transformée en sulfure en présence de 50 grammes d'eau, était de 51,2. La décomposition était complète lorsque les quantités de carbonate de baryte et d'eau étaient égales à 100 et le temps du passage du gaz égal à 30 heures.

La transformation des carbonates de magnésie, de zinc et de lithine en sulfures a été complète, comme pour le carbonate de baryte.

Sur la synthèse de l'allantoïne; par M. GRIMAUX. — L'acide pyruvique (1), en réagissant sur l'urée, donne naissance à divers composés; l'un d'eux, le pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$ (2), paraît être un homologue de l'allantoïne $C^4H^6Az^4O^3$, et se rattache à la série urique par son dédoublement en acide parabanique.

L'acide pyruvique présentant avec l'acide glyoxylique (3) les mêmes relations d'homologie que l'aldéhyde avec l'acétone,

$C^3H^4O^3$	$C^2H^2O^3$
Acide pyruvique.	Acide glyoxylique.

on était amené à supposer que l'acide glyoxylique donnerait avec l'urée un composé de la formule $C^4H^6Az^4O^3$, identique avec l'allantoïne. C'est ce que l'expérience a démontré.

En effet, si l'on chauffe à 100° pendant huit à dix heures, 1 partie d'acide glyoxylique et 2 parties d'urée, si l'on reprend la masse par 4 fois son poids d'alcool bouillant et enfin si l'on dissout le résidu dans 12 à 15 fois son poids d'eau bouillante, il se dépose de beaux cristaux prismatiques, durs et doués de beaucoup d'éclat. On les purifie en les dissolvant dans 25 parties d'eau à 100°, et abandonnant la solution à un refroidissement très-lent.

Soumis à l'analyse, ces cristaux ont donné des chiffres correspondant à la formule $C^4H^6Az^4O^3$ (diuréide glyoxylique).

L'identité de ce composé avec l'allantoïne est démontrée par

---

(1) L'acide pyruvique est un liquide faiblement coloré en jaune qui s'obtient en chauffant l'acide tartrique dans une cornue de verre à la température d'environ 300° et en rectifiant le produit.

(2) Voir ce recueil, t. XXI, p. 114 et 308.

(3) L'acide glyoxylique se prépare en faisant réagir l'acide azotique étendu sur l'alcool ou bien par l'action de l'eau, à 135-140°, sur l'acide bibromacétique. Il est sirupeux et ressemble, sous certains rapports, à l'acide formique; en effet, lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique, il donne de l'oxyde de carbone. Il est diatomique et forme des sels cristallisés.

P.

les caractères suivants : 1° elle donne de l'oxalate par ébullition avec l'eau de baryte ; 2° elle se dissout dans les alcalis et en est reprécipitée par les acides ; 3° elle précipite l'azotate mercurique ; 4° elle précipite l'azotate d'argent ammoniacal ; 5° elle présente la même solubilité dans l'eau ; 6° enfin elle possède la même forme cristalline.

Sur de nouveaux sels de bismuth et leur emploi à la recherche de la potasse; par M. Carnot. — Lorsque, dans une dissolution faiblement acide de chlorure de bismuth, on verse une dissolution assez concentrée d'hyposulfite de soude (3 grammes environ pour 1 gramme de bismuth), la liqueur prend aussitôt une coloration jaune.

Cette liqueur, abandonnée à elle-même, s'altère peu à peu ; il y a dépôt de sulfure de bismuth et formation de sulfate.

On peut ajouter une quantité quelconque d'alcool à la dissolution, ou bien verser l'hyposulfite de soude dans une dissolution alcoolique de chlorure de bismuth sans obtenir aucun précipité. L'hyposulfite, seul, donne aussitôt un précipité blanc dans l'alcool, où il est presque insoluble. Le composé formé, qui est un *hyposulfite double de bismuth et de soude*, se distingue donc à la fois et des sels ordinaires de bismuth par sa solubilité dans l'eau, et des hyposulfites par sa solubilité dans l'alcool.

Une petite quantité de chlorure de potassium ajoutée à la liqueur alcoolique y produit aussitôt un précipité abondant, d'un jaune serin, qui se rassemble aisément. Les chlorures de sodium, de lithium, d'ammonium, de calcium, de magnésium, d'aluminium, etc., en un mot, tous les métaux qui ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré, ne donnent aucun précipité. Seuls les chlorures de baryum et de strontium produisent un précipité blanc.

La réaction du chlorure de potassium est donc tout à fait caractéristique.

M. Carnot a obtenu l'*hyposulfite double de bismuth et de potasse* sous la forme de cristaux d'un jaune verdâtre, très-brillants ; ce sont des aiguilles fines, prismatiques longues de 2 à 10 millimètres. Ces cristaux se conservent à l'air sans aucune altération.

Les résultats fournis par l'analyse correspondent à la formule $Bi^2O^3, 3S^2O^2 + 3KO, S^2O^2 + 2HO$.

Recherche qualitative de la potasse. — On dissout dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique 1 partie de sous-nitrate de bismuth, $0^{gr},50$ par exemple; on dissout, d'autre part, dans quelques centimètres cubes d'eau 2 parties environ (1 gramme à $1^{gr},25$) d'hyposulfite de soude en cristaux; on verse cette solution dans la première et l'on ajoute de l'alcool concentré en grand excès. On a ainsi, en quelques minutes, le réactif prêt pour l'expérience. Mis en présence de quelques gouttes d'un sel de potasse en dissolution, ce réactif détermine aussitôt la formation d'un précipité jaune. Au contact d'un sel non dissous, il produit une coloration d'un jaune franc, très-reconnaissable. Tous les sels de potasse se prêtent bien à cette réaction. La baryte et la strontiane seules pourraient causer quelque embarras à cause des précipités blancs d'hyposulfites doubles qu'elles donnent dans le même réactif, mais il est facile de reconnaître et d'éliminer ces deux bases.

Dosage de la potasse. — Les réactifs à employer sont l'hyposulfite de soude que l'on trouve dans le commerce et le chlorure de bismuth que l'on prépare en traitant le métal pulvérisé par l'acide azotique, évaporant à sec, puis chauffant avec une très-petite quantité d'acide chlorhydrique.

La liqueur dans laquelle on veut doser la potasse doit être amenée à un volume de 10 à 15 centimètres cubes. Pour 1 partie de potasse supposée, on prend environ 2 parties de bismuth et 7 parties d'hyposulfite de soude cristallisé. On place la solution du sel de potasse dans une petite fiole, on y verse tout d'abord la solution de chlorure de bismuth, puis l'hyposulfite de soude, on mêle rapidement et l'on ajoute de l'alcool concentré (200 à 250 centimètres cubes). On agite quelques instants et on laisse reposer. Au bout d'un quart d'heure on reçoit sur un filtre le précipité jaune et on le lave soigneusement avec de l'alcool.

Ce précipité étant altérable et pouvant contenir des sels peu solubles dans l'alcool, on le dissout encore humide dans une assez grande quantité d'eau qui laisse sur le filtre les substances insolubles, on précipite le bismuth à l'état de sulfure par le

sulfhydrate d'ammoniaque, on le reçoit sur un filtre taré, on le sèche à 100° et l'on pèse. Connaissant la composition de l'hyposulfite double de bismuth et de potasse, on obtiendra le poids de la potasse en multipliant le poids du sulfure de bismuth par le rapport $\frac{3KO}{Bi^2S^3} = 0{,}549$.

Cette méthode n'est pas applicable aux sulfates; il est nécessaire de les transformer en traitant d'abord par le chlorure de baryum puis éliminant la baryte par le carbonate d'ammoniaque. P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Note sur les vins falsifiés par le sulfate de fer; par M. Bretet, pharmacien à Cusset.

Au moment où la fraude sur la nature des vins prend des proportions plus que jamais inquiétantes pour la santé publique, je crois utile de publier les observations qu'il m'a été donné de faire sur une falsification mentionnée, il est vrai, dans les traités spéciaux, mais dont les caractères particuliers n'ont pas été décrits, à ma connaissance du moins. Il s'agit de l'addition au vin du sulfate de fer; au premier abord cette addition peut paraître sans gravité, mais il n'en est pas ainsi; en effet, il arrive par suite du mélange que l'oxyde de fer en forte proportion se dépose dans les fûts entraînant avec lui le tannin du vin et de la matière colorante, tandis que l'acide sulfurique reste libre ou à l'état de sulfate acide. J'ai eu à analyser deux vins ainsi traités.

Le premier, livré à l'hospice de C... sous la dénomination de vin du midi, présentait une couleur normale, mais quelques instants après avoir été versé dans le verre il devenait noir, de plus il a formé un dépôt assez abondant qui donnait au liquide resté au fond du tonneau une consistance épaisse. J'ai examiné séparément le vin et le dépôt.

Examen du vin. — Le vin avait une réaction très-acide, il précipitait abondamment par le chlorure de baryum; traité par le

ferrocyanure de potassium il a présenté des caractères qu'il est utile de rapprocher de ceux que donne le vin naturel. Je l'ai donc examiné comparativement à deux vins d'origine connue et sûre. Les *trois échantillons* acidulés par HCl puis additionnés de ferrocyanure ont donné, après quelques heures, un précipité floconneux *bleu foncé* qui a augmenté jusqu'au lendemain ; le surlendemain les deux vins naturels étaient limpides, le dépôt étant rassemblé au fond du verre, et cet état n'a plus changé, tandis que le vin falsifié avait pris une teinte violette qui devint de plus en plus foncée. Après quatre jours il paraissait tout à fait noir; en couche mince, sur un fond blanc, on voyait distinctement les corpuscules bleus suspendus dans le liquide, le fond du verre restant occupé par un dépôt semblable à celui qu'avaient donné les vins naturels. Ce dépôt peut être séparé par décantation, tandis qu'un filtre très-serré est nécessaire pour séparer le bleu de Prusse en suspension.

Pendant le cours de cette expérience, j'ai évaporé à siccité une certaine quantité de vin suspect et j'ai incinéré le résidu; les cendres sont grises, à peine jaunâtres, entièrement solubles avec effervescence dans l'acide chlorhydrique étendu; elles contiennent très-peu de chaux, très-peu de phosphate de chaux, des traces d'alumine, une proportion notable d'oxyde de fer, de la potasse et *beaucoup* d'acide sulfurique.

Examen du dépôt. — Le dépôt qui s'était formé dans la barrique a été séparé sur un filtre puis desséché et incinéré; ses cendres sont jaunes, elles se redissolvent avec une vive effervescence dans l'acide chlorhydrique en laissant un léger résidu de silice; la partie soluble dans l'acide chlorhydrique contient : très-peu d'acide sulfurique, très-peu de chaux, une assez notable quantité de potasse, une très-petite quantité de phosphate de chaux et *beaucoup* d'oxyde de fer.

Ce dernier corps est en si forte proportion que j'ai cru utile de le doser; 3 grammes de dépôt préalablement desséché m'ont donné 0^{gr},119 d'oxyde de fer mêlé seulement avec une très-petite quantité de phosphate de chaux (je n'ai pas trouvé d'alumine).

Le second vin que j'ai eu à analyser contenait, outre le sulfate de fer, de l'alun, un peu plus de 100 grammes par hectolitre; la présence de ce sel donnait au vin traité par le ferro-

cyanure un reflet verdâtre au lieu de la teinte violacée franche que présentait le premier ; ce point excepté, les réactions étaient les mêmes. 200 grammes de vin suffisent, au besoin, pour doser le fer et l'alumine ; j'ai retiré de cette quantité $0^{gr},023$ d'alumine et 0,014 de peroxyde de fer (pas de phosphate de chaux) ; ces poids correspondent à 106 grammes d'alun et à 24 grammes de sulfate de protoxyde de fer par hectolitre ; l'acide sulfurique trouvé dans cet échantillon (1,70 par litre) dépasse de beaucoup la proportion correspondante à ces quantités d'alun et de sulfate de fer, ce qui montre bien que de même que dans le premier cas, une grande quantité d'oxyde de fer a dû être entraînée dans la lie.

Il résulte des faits précédents :

1° Que l'addition du sulfate de fer au vin a pour résultat de priver ce liquide d'une partie de son tannin qui est entraîné dans le dépôt avec de la matière colorante et la plus grande partie du fer, tandis que l'acide sulfurique reste dans le liquide, soit libre, soit à l'état de sulfate acide ;

2° Que la nature du vin est, par suite, complétement changée ;

3° Qu'il ne faudrait pas pour constater cette fraude se borner à essayer l'action du ferrocyanure sur le vin suspect, mais traiter celui-ci comparativement à des vins d'origine certaine et surtout se procurer, s'il est possible, le dépôt qui se rassemble au fond des tonneaux et dans lequel on trouvera une très-forte proportion d'oxyde de fer.

Procédé pour reconnaître la présence de la fuchsine dans les vins ; par le Dr P. Jaillard, pharmacien principal (1).

Parmi les procédés qui ont été recommandés jusqu'à ce jour pour reconnaître la présence de la fuchsine dans les vins, je crois qu'il n'en est pas de plus sûr et de plus facile que celui que j'ai indiqué dans l'*Alger médical* du 1er septembre 1873, et que je reproduis ici textuellement :

(1) Il convient de rappeler que nous avons publié dans ce recueil, t. XVII, p. 245, le procédé de M. Romei qui repose, comme celui indiqué par M. Jaillard, sur l'emploi de l'acétate de plomb et de l'alcool amylique.

« Pour arriver à ce résultat, on introduit 50 grammes du vin suspect dans un tube de verre fermé par l'une de ses extrémités; on les traite d'abord par 10 grammes de sous-acétate de plomb liquide; puis, après avoir agité le mélange, on les additionne de 20 grammes d'alcool amylique. Si, après avoir agité de nouveau, ce dernier, qui se sépare du reste de la liqueur, apparaît incolore, cela prouve que le vin n'a pas été coloré artificiellement par de la fuchsine; si, au contraire, il se présente avec une teinte rosée, cela prouve que le vin a été falsifié et qu'il renferme une certaine quantité de cette matière colorante.

« Pour comprendre les détails de cette manipulation, il suffit de se rappeler que la matière colorante du vin est précipitable par le sel de plomb, tandis que la fuchsine ne l'est pas et que l'alcool amylique, qui jouit de la propriété de les dissoudre toutes les deux, n'a plus aucune action sur l'œnoline du moment qu'elle est combinée au plomb, tandis qu'il conserve le pouvoir d'enlever la fuchsine au liquide dans lequel elle est dissoute. »

Depuis l'époque où j'ai publié cette méthode de recherche, j'ai eu souvent l'occasion de la mettre à l'épreuve et j'ai pu me convaincre que sa sensibilité était extrême. Afin de la rendre plus pratique encore, j'ai fait construire une petite trousse, dans laquelle on trouve un tube gradué et deux flacons, l'un contenant 100 grammes d'extrait de saturne et l'autre 200 grammes d'alcool amylique, c'est-à-dire l'outillage et les réactifs nécessaires à l'essai non-seulement des vins, mais encore de tous les liquides dans lesquels la fuchsine aurait été introduite, trousse que j'ai désignée sous le nom de *Fuchsinoscope* et qui permettra, au moins habile, de faire l'essai d'un produit vineux et d'arriver à des résultats aussi sûrs que ceux que pourrait obtenir le plus savant expert.

Recherche de la fuchsine dans le vin; par M. Bouilhon.

Voici le mode opératoire proposé par l'auteur, lorsqu'on recherche des traces de fuchsine dans le vin :

500 centimètres cubes de vin sont placés dans une capsule, portés à l'ébullition et évaporés jusqu'au volume de 125 centimètres cubes environ; on retire la capsule du feu, et l'on y ajoute 20 grammes d'hydrate de baryte cristallisé. On agite, pour favoriser la réaction; on laisse refroidir, on verse sur un filtre et le précipité est lavé à l'eau distillée, de façon à obtenir en tout 125 centimètres cubes de liquide filtré. Il faut toujours s'assurer, à l'aide de quelques cristaux d'hydrate de baryte ajoutés au liquide filtré, que la précipitation des matières colorantes du vin est complète; dans le cas contraire, il faudrait en mettre de nouveau et refiltrer la liqueur.

On l'introduit alors dans un flacon de 250 centimètres cubes environ, avec 50 à 60 centimètres cubes d'éther pur, et l'on agite fortement. On laisse reposer; dès que l'éther s'est complétement séparé du liquide aqueux, on le décante à l'aide d'une pipette et on le verse dans une capsule de porcelaine; on ajoute une goutte d'acide acétique à 8°, trois à quatre gouttes d'eau distillée, et une petite floche de soie blanche non tissée, composée de dix fils de 1 centimètre de longueur.

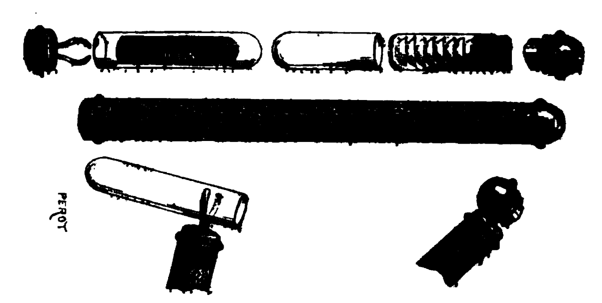
Si la quantité de fuchsine contenue dans le vin est un peu notable, l'acide acétique produit immédiatement une coloration rose; mais, dans le cas où il ne renferme que de très-faibles traces de cette substance, il faut attendre l'évaporation totale de l'éther. Le résidu se compose d'une petite quantité de liquide aqueux, dans lequel baigne la floche de soie. On chauffe alors très-légèrement la capsule, afin d'évaporer la plus grande partie de ce liquide et de concentrer les traces de matière colorante dans quelques gouttes; on favorise ainsi sa fixation sur les fibres de soie.

Ce procédé, lorsqu'il est exécuté avec soin, permet de déceler facilement un cent-millionième de fuchsine dans le vin.

Uroscope; par M. Yvon.

Un tube métallique est divisé en deux compartiments et fermé à chaque extrémité par un bouchon à vis. Le plus petit de ces compartiments renferme un tube de cristal destiné à

chauffer l'urine. Dans ce tube se trouve un petit étui en gutta-percha garni de papier de tournesol bleu et rouge. De ce côté e bouchon muni d'un double pas de vis porte en son centre



une pince qui lui est fixée perpendiculairement. Il peut se visser sur le tube la pince en dehors. On y glisse le tube de cristal que dès lors l'opérateur peut tenir commodément et sans crainte de se brûler.

Le second compartiment renferme :

1° Un tube en cristal de rechange;

2° Un autre tube fermé par un bouchon de caoutchouc et rempli de pastilles de potasse caustique.

Le bouchon métallique de ce second compartiment est constitué par un petit microscope dont le pouvoir amplifiant est suffisant pour l'examen des dépôts urinaires. Cet instrument est disposé de façon à pouvoir être saisi par la pince fixée à l'autre extrémité du tube, et peut dès lors être manié facilement.

Cet instrument dont le volume ne dépasse pas celui d'un porte-nitrate et que le médecin peut placer dans sa trousse, renferme donc ce qui est nécessaire pour rechercher :

1° La *réaction* de l'urine (acidité ou alcalinité);

2° La présence de l'*albumine* en chauffant (au moyen d'une bougie ou même d'une allumette de cire) un peu d'urine contenue dans le tube;

3° *Le sucre* : en chauffant l'urine additionnée d'une pastille de potasse caustique;

4° Enfin le petit microscope sert à examiner les sédiments urinaires, les acares, etc.

Études sur le mode de production de la gomme arabique faites pendant plusieurs voyages dans les forêts de gommiers ;

par M. Louvet,
Pharmacien en chef de la marine au Sénégal

(Suite) (1).

VI. *Quels sont les rapports généraux de la végétation parasitaire avec la secrétion et l'excrétion de la gomme?*—En 1874 M. Bérenger-Féraud, médecin en chef de la marine au Sénégal, avait envoyé à M. Ch. Martins des branches d'*Acacia verek* recueillies par M. Bohéas, médecin de la marine chargé du service de santé au poste de Dagana situé à 102 kilomètres de l'embouchure du Sénégal. Les échantillons provenaient tous d'une forêt de gommiers qui s'étend sur la rive droite du Sénégal entre le fleuve et le lac Cayar. M. Bohéas n'avait pu les couper lui-même, mais elles lui avaient été apportées par des Maures Trarsa. M. Bérenger-Féraud et après lui M. Martins furent frappés de voir que les grosses boules ou les exsudations abondantes de gomme se trouvaient entre le tronc de l'*Acacia* et l'empâtement d'un *Loranthus* parasite auquel ce dernier donna le nom de *L. Senegalensis* (2). Des échantillons de ces branches furent déposés dans les collections du jardin des plantes de Montpellier, celles des écoles de pharmacie de cette ville et de Paris, le musée botanique de Florence, etc. Il était naturel de penser d'après cela que la présence du parasite n'était pas étrangère à la secrétion de la gomme arabique, d'autant plus que la sécrétion de notre gomme indigène ne se fait que sur des cerisiers, des abricotiers ou des pruniers malades. M. Martins, qui s'intéressait à mon voyage, me recommanda vivement de m'assurer si la présence du parasite favorisait l'excrétion de la gomme dans les forêts que je visiterais.

(1) Voir *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIV, p. 405.

(2) Voy. *Revue des sciences naturelles* de M. Dubreuil, t. III, mars 1875, avec une planche coloriée.— *Comptes rendus de l'Institut*, t. LXXX, p. 607. — *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXI, p. 509.

Les observations que j'ai recueillies pendant un mois entier de séjour au milieu des forêts que j'ai visitées ne confirment pas cette supposition. En général, non-seulement le *Tobb* (dénomination ouolofe du *Loranthus*) n'a pas paru un élément déterminant dans la secrétion ou l'excrétion de la gomme, mais il a toujours paru jouer un rôle nul ou nuisible pour la fertilité relative des divers acacias. On avait pris le parti, pour arriver à une conclusion dans l'un des deux sens, de compter *tous* les vereks porteurs de tobbs et de gomme, tous les vereks porteurs de tobbs sans gomme, tous les vereks porteurs de gomme sans tobbs. Dans la récapitulation générale, la deuxième catégorie l'emporte de beaucoup sur la première et la troisième sur la deuxième. On a pris également des notes sur la position exacte de toutes les gommes relativement au verek et à son parasite; dans un seul cas, sur un nombre considérable, on a vu l'exsudation affecter d'entourer circulairement la base empâtée d'un *Loranthus*. Le plus souvent la gomme suinte sur les axes primaires ou secondaires à une distance telle du parasite qu'il est bien difficile d'attribuer à celui-ci une influence mécanique, ou même physiologique. Pour résumer brièvement l'état de la question d'après l'opinion personnelle de l'auteur, voici l'abrégé le plus succinct des considérations qui lui ont paru le moins favorables à la théorie parasitaire : 1° Les gommiers porteurs de tobbs sont en petit nombre vis-à-vis de ceux qui ne sont pas envahis; des régions entières sont couvertes de vereks *sains* et *fertiles*. 2° Les *Loranthus* végètent de préférence sur les acacias très-vieux, dont l'accroissement est certainement terminé et dont la fertilité est très-douteuse. 3° Les vereks plus jeunes, qui nourrissent un et même plusieurs tobbs, n'ont pas moins bel aspect que les mêmes arbres sains, toutes autres conditions étant égales d'ailleurs. 4° Lorsqu'un acacia est souffreteux, envahi, et qu'il y aurait quelque raison d'attribuer au parasite cet état maladif, précisément on n'observe de collection sur aucune de ses branches, mais tout au plus comme un léger vernis par places. 5° Tous les Maures interrogés assurent que, dans leur pays, ce sont les vereks dépourvus de tobbs qui produisent le plus; ils disent, eux aussi, que le *Loranthus* s'implante sur de vieux acacias déjà malades ou épuisés, qu'il ne

paraît pas modifier leurs conditions d'existence, n'augmente, ne diminue ni ne provoque l'excrétion de la gomme. 6° Les sourours, gouakés, gaoudés, qui produisent de plus fortes quantités qu'on ne le croit sont très-rarement envahis, et cette immunité est même assez remarquable dans certaines localités absolument infestées. 7° Dans les onze espèces végétales, sur lesquelles j'ai vu jusqu'à présent des *Loranthus* et parmi lesquelles le verek seul est gummifère, celui-ci n'occupe qu'un des derniers rangs au point de vue de la fréquence de l'invasion. 8° Le gonflement hypertrophique qui sert de base au parasite est formé par les couches libériennes du sujet; le tissu ligneux de ce dernier est rarement modifié dans sa structure et le *Loranthus* est rivé à l'axe nourricier plutôt par soudure naturelle que par substitution de ses fibres ligneuses à celles du sujet. D'assez nombreux échantillons de branches gummifères et surtout d'empâtements divers produits par les tobbs ont été mis à la disposition de M. Charles Martins pour un examen encore plus approfondi.

VII. *Quels sont les rapports de l'excrétion avec les axes et de la secrétion avec les zones constitutives?* — La gomme peut suinter de toutes les parties du tronc et de ses branches, et l'auteur a vu un grand nombre de vereks et de sourours abondamment recouverts par places d'un mince vernis écailleux, ou relevés de longues traînées blanchâtres atteignant même parfois les parties les plus voisines du sol. Il est possible que ce fait soit particulier à l'année 1876 qui a été pluvieuse précisément au moment où le travail excrétoire était en pleine activité. Ce qui tendrait à donner le plus de créance à une fusibilité exceptionnelle, c'est que les mêmes observations ont été faites non-seulement sur les Mimosées gummifères, mais encore sur quelques Papilionacées et même sur la plupart des arbres à gomme résineuse (niottouts, sonyes, etc.). En général les boules de gomme d'un certain volume, depuis celui d'une petite noix jusqu'à celui d'une orange, affectent le voisinage d'une bifurcation, et à chaque page, pour ainsi dire, des notes prises en mars et en mai, se retrouve invariablement cette mention « gomme toujours dans le voisinage d'une bifurcation; trou un peu profond dans le bois, correspondant à l'exsuda-

tion ». Quelquefois on observe également un tobb à côté de cette forte excrétion, mais le parasite peut affecter toute autre position sur la branche, et il arrive assez souvent que le *Loranthus* se trouve sur l'une des ramifications et la gomme sur l'autre.

La théorie parasitaire n'ayant pas été confirmée par les observations sur les lieux mêmes, il y avait à voir : 1° si la gomme pouvait être attribuée à un excès momentané de latex ; 2° si elle provenait de la dissolution des éléments de la zone génératrice; 3° si elle consistait en une dégénérescence des fibres ligneuses. Voici d'abord la réponse à la première proposition qui pouvait se soutenir à la rigueur, car en raison de la profonde radication du verek, la marche de la séve subit un ralentissement beaucoup moins notable qu'on pourrait le supposer pendant la saison sèche, et si par rupture d'équilibre entre la respiration et l'ascension de la séve brune, la nutrition subit une diminution plus ou moins considérable, on pouvait concevoir qu'une accumulation de liquide concentré dans les vaisseaux laticifères du liber soulevât et fit éclater les couches les plus extérieures. Cependant dans aucun des sept mois, de novembre à juin, on n'a réussi sur les vereks de la banlieue de Saint-Louis à déterminer la plus petite collection de gomme, en pratiquant des insisions de toutes les sortes, superficielles ou un peu profondes, linéaires et béantes, longitudinales, obliques et transversales et en choisissant des sujets dont la décortication sur une légère étendue avait préalablement démontré la richesse en cambium. Ce dernier genre d'opérations a donné lieu à la remarque assez significative que, dès le mois de janvier, le bois jeune est fortement lubrifié d'un liquide visqueux, qui paraît sourdre du centre à la circonférence, à en juger par la simultanéité et la direction des fines gouttelettes dont s'émaillent immédiatement les plus larges plaies, tandis que des entailles plus superficielles ne donnent issue, à la même époque, qu'à du liquide beaucoup plus rare et plus fluide. Des analyses des deux séves du verek, les unes faites au milieu de l'hivernage, les autres dans le cours de la saison sèche un peu avant la chute des feuilles, ne pourraient manquer de fournir de précieux matériaux à l'édification d'une théorie solide sur la

formation de la gomme. L'auteur espère ajouter avant peu ces documents à l'histoire de l'*Acacia verek* et de son excrétion. En attendant, il se base : 1° sur la fréquence et la profondeur des solutions de continuité qui vont du bois à l'écorce et qui sont souvent remplies de gomme tantôt liquéfiée, tantôt étirable en fils; 2° sur quelques cas observés de moyennes exsudations par de vrais trous de sortie et non par éclat de l'écorce; 3° sur l'intermittence de la secrétion, probablement corrélative d'une même intermittence dans les phénomènes d'accroissement; 4° sur la dilatation et la désorganisation, faciles à reconnaître avec un grossissement de 400 diamètres, des faisceaux fibro-vasculaires de l'aubier le plus externe; 5° sur l'analogie bien connue de constitution chimique entre l'arabine et le ligneux qui ne sont autre chose que deux hydrates consécutifs du carbone; 6° sur la forte proportion de chaux trouvée dans les cendres de la gomme, et qui ne peut provenir que du sol par l'intermédiaire de la séve ascendante, pour exprimer une présomption quelque peu différente de l'opinion de M. Trécul : à savoir que la gomme commence à se former dans le bois et continue à se concentrer dans la couche génératrice jusqu'à ce que, la résorption continuant de proche en proche, cette sorte de dissolution ligneuse trouve une issue par le liber lui-même et très-aisément ensuite par les très-minces couches subéreuse et épidermale.

Conclusion. — En définitive, la nécessité d'une bonne distribution des pluies et des sécheresses s'explique maintenant assez facilement de la façon suivante : quand l'hivernage a été normal, pendant les trois autres mois qui suivent, la séve afflue avec abondance, la nutrition est riche et l'acacia se revêt d'une luxuriante frondaison qui transpire proportionnellement à l'absorption radicale; mais lorsque les vents d'est et de nord-est viennent s'établir régulièrement en séries, la transpiration marche plus vite que la succion souterraine, l'arbre se fane très-rapidement et perd en très-peu de temps la plus grande partie de ses feuilles. A partir de ce moment la végétation tend à s'arrêter, et il ne se produit ni nouveaux tissus ni gomme. Cependant chez d'autres sujets la séve continue à monter, comme il a été dit plus haut, et ne pouvant plus circuler que

très-lentement à travers les faisceaux fibro-vasculaires des rares feuilles qui persistent, elle engorge ses propres conduits, dissout d'abord la matière intercellulaire et charrie déjà un grand nombre de cellules dissociées, parmi lesquelles on remarque celles du parenchyme muriforme; c'est probablement par les lacunes qui se substituent par place aux rayons médullaires, et aussi par la diffusion latérale qui est évidemment favorisée par le desséchement des tissus périphériques, que la séve brute, chargée maintenant de matières cellulaire et intercellulaire, de menues fibres et de débris de vaisseaux ponctués, arrive à la couche génératrice, dont l'imbibition n'a pas besoin d'être très-prolongée pour que les éléments vasculaires entrent eux-mêmes en dissolution. La gomme est faite et il ne dépend plus que des circonstances météorologiques, c'est-à-dire d'une forte série de vents d'est bien secs, pour que l'excrétion s'opère par les voies indiquées.

Lorsque ces séries sont interrompues, au contraire, par des pluies, ou des rosées pouvant en tenir lieu, il est évident que le mouvement ascensionnel reçoit une impulsion, qu'il peut en résulter une nouvelle foliaison suffisante pour rétablir le mouvement circulatoire, que toutes les lacunes sont comblées par de nouvelles formations, et que quand même la gomme ne subirait pas de métamorphose régressive, il n'y a plus d'excrétion possible.

SÉANCE DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS DU 8 NOVEMBRE 1876.

Présidence de M. Coulier.

La séance est ouverte à deux heures. Le procès-verbal est lu et adopté.

La correspondance imprimée comprend : six numéros de *the Pharmaceutical Journal;* un numéro de *Archiv der Pharmacie;* deux numéros du Bulletin de la Société royale; trois numéros de la *Revista farmaceutica;* six numéros du *Zeitschrift des allgemeinen österreichschen apotheker-vereines;* un

numéro du Journal de la Société de pharmacie d'Anvers; vingt et un numéros du Vinicole; deux numéros de l'Art dentaire; un numéro du Bulletin commercial; un numéro de l'Union pharmaceutique; deux numéros de la Gazette médicale de Bordeaux; un numéro du Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Bordeaux; deux numéros du Journal de pharmacie et de chimie; deux numéros du Journal de pharmacie de Lyon; un numéro de l'Institut des provinces de France; l'Annuaire des Sociétés savantes de France et des Congrès scientifiques; une note intitulée : Notices sur les produits végétaux les plus remarquables du Sénégal et de ses dépendances, par le Dr Corre; une note sur l'Amidon soluble, par MM. Mainrone et G. Pairone; un volume : Mémoires et comptes rendus de la Société des sciences médicales de Lyon; une note sur le sirop d'écorces d'oranges amères et les extraits pharmaceutiques, par M. Ch. Patrouillard; une note ayant pour titre : Études électrochimiques des dérivés du benzol, par M. F. Goppelsroeder; une note sur l'huile hydratée, par M. Drewry, de Londres.

La correspondance manuscrite comprend : une lettre de la famille Serullas qui demande que si la Société de pharmacie s'occupe de la dénomination des rues avoisinant la nouvelle école, elle n'oublie pas le nom de Serullas. Plusieurs membres appuient cette demande. M. Schaeuffèle rappelle également le nom de Pelletier. Une commission composée de MM. Schaeuffèle, Vincent, Lefort, est nommée pour examiner cette question; trois lettres de M. Labiche, pharmacien à Louviers : dans une de ses lettres, M. Labiche dit qu'il faut, dans la préparation du baume tranquille, avoir soin de chasser complétement l'eau des plantes si l'on veut obtenir un baume tranquille renfermant les alcaloïdes; les deux autres lettres concernant la recherche de la fuchsine dans les vins sont renvoyées à la commission qui est chargée d'étudier cette coloration artificielle.

M. Marais, à propos des correspondances imprimées et manuscrites, demande qu'on fasse un compte rendu verbal plus complet des travaux présentés à la Société. Après une discussion à laquelle prennent part plusieurs membres, la Société décide que M. le secrétaire général continuera à examiner les

manuscrits qui seront présentés à la Société et en fera un compte rendu très-détaillé avant leur envoi au comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie.*

M. Baudrimont présente de la part de M. Bretet une note sur les vins falsifiés par le sulfate de fer. (Voir p. 465.)

M. Vigier dépose sur le bureau une lettre de M. Planchud, pharmacien à Forcalquier, qui demande a être inscrit comme candidat au titre de membre correspondant de la Société. MM. P. Vigier et F. Vigier appuient cette candidature. Cette demande est renvoyée à une commission composée de MM. Boymond, Hoffmann et Yvon.

M. Planchud a joint à sa lettre une étude sur le chiendent. M. F. Vigier fait ressortir l'importance de ce travail au point de vue chimique, industriel et agricole. Ce travail est renvoyé à l'examen de la commission de la candidature de M. Planchud.

M. Poggiale offre à la Société, de la part de Mme Buignet, un exemplaire de l'ouvrage sur les manipulations de physique que notre regretté collègue, le professeur Buignet, dirigeait avec tant de soin à l'École de pharmacie de Paris. M. Poggiale rappelle les paroles que M. Dumas a prononcées à l'Académie des sciences, en présentant cet ouvrage classique qui fait le plus grand honneur à l'enseignement de l'École de pharmacie de Paris.

La Société, pour rendre hommage à la mémoire de M. Buignet, charge MM. Poggiale, Schaeuffèle et Mayet d'aller offrir à Mme Buignet ses remercîments et l'expression de ses sympathies.

Sur la demande de M. Bussy, la Société, pour hâter l'organisation de la nouvelle Société l'Union scientifique des pharmaciens de France et préparer la première séance qui doit avoir lieu au mois d'avril prochain, déclare que dès à présent, conformément aux dispositions du règlement, le bureau est autorisé à recevoir les demandes d'admission qui pourraient lui être adressées et à leur donner la suite prescrite par ledit règlement. Le trésorier est également autorisé, dès à présent, à recevoir les cotisations des membres de l'Union.

M. Latour présente à la Société un échantillon de laque re-

cueillie sur la paroi interne d'un tonneau dans lequel avait séjourné du vin fuchsiné; cette laque renferme une quantité appréciable de fuchsine et peut être, comme l'a signalé M. Grandeau, de Nancy, la cause de cas litigieux, si le négociant en vins ne connaissant pas ce fait, transvase dans des fûts contenant cette laque du vin naturel. M. Latour a cru intéressant de mettre sous les yeux de ses collègues l'échantillon qu'il doit à l'obligeance du négociant adjudicataire de la fourniture des vins aux hôpitaux militaires de Paris.

Une discussion à laquelle prennent part MM. Marais, Marty, Poggiale et Wurtz, s'engage au sujet de cette communication.

Sur la proposition de M. Baudrimont, la Société nomme une commission composée de MM. Latour, Marty, Yvon et Wurtz pour lui présenter un rapport sur la coloration artificielle des vins par la fuchsine.

M. Petit lit un rapport au nom de la commission des médicaments nouveaux. La Société décide que les formules contenues dans ce rapport seront autographiées et envoyées aux membres de la Société.

M. Yvon présente un petit instrument porte-tubes et microscope qui permet au médecin de faire rapidement une analyse d'urine au lit du malade. (Voir p. 469.)

M. le Président rend compte à la Société des démarches qu'il a faites au sujet de l'échantillon de sulfate de quinine falsifié que M. Poggiale avait présenté à la Société dans sa précédente séance. On a promis à M. Coulier d'ouvrir une enquête pour en rechercher l'auteur.

M. Latour lit un rapport sur la candidature de M. Vidau au titre de membre résidant. Dans sa prochaine séance, la Société votera sur les conclusions favorables de ce rapport.

M. le Président met aux voix les conclusions du rapport de M. Yvon sur la candidature de M. Cazeneuve. M. Cazeneuve est nommé membre résidant de la Société de pharmacie.

La séance est levée à quatre heures.

BIBLIOGRAPHIE ET CHRONIQUE SCIENTIFIQUE.

Guide pratique pour servir à l'examen des caractères physiques organoleptiques et chimiques que doivent présenter les préparations pharmaceutiques officielles inscrites au Codex, ainsi qu'à l'essai des médicaments chimiques; par MM. Lepage, de Gisors, et Ch. Patrouillard. Chez Asselin, place de l'École-de-Médecine. 1876. Un volume de 260 pages.

Procédés simples pour reconnaître les sophistications les plus usuelles et surtout la coloration artificielle des vins; par Étienne Bastide, pharmacien de 1re classe de l'École supérieure de Paris. 1876. In-8° de 24 pages. Chez J. B. Baillière et fils. Prix : 75 centimes, rue Hautefeuille, 19.

Procédés pratiques pour l'analyse des urines, des dépôts et des calculs urinaires; par M. le Dr Delefosse. 2e édition, avec 18 planches comprenant 72 figures. Chez J. B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille.

Étude comparative du Galbanum et de la Gomme ammoniaque, suivie de quelques considérations sur l'Opoponax et le Sagapénum; par M. Ed. HIRSCHSOHN. Traduit de l'allemand par M. le Dr J. MOREL, de Gand. Brochure in-8 de 77 pages, à Paris. Librairie Savy.

Après trente-cinq années de service actif dans l'administration de l'assistance publique, notre savant collaborateur M. le professeur J. Regnauld a été admis, sur sa demande, à faire valoir ses droits à la retraite de pharmacien en chef des hôpitaux civils chargé de la direction de la pharmacie centrale. M. E. Baudrimont, pharmacien de l'hôpital Sainte-Eugénie et pro-

fesseur à l'École supérieure de pharmacie, a été appelé à diriger cet établissement.

Corps de santé militaire.—*Sont promus au grade de pharmacien principal de 2e classe*, M. Schmitt; au grade de *pharmacien-major de 1re classe*, M. Gilet.

Sont nommés élèves : MM. Nicolas, Labrousse, Le Bourgeois, Merlat, Pecque, Bayrac, Levie, Payen, Baudin, Cuvelier, Grapin et Vernon.

Faculté catholique de médecine et de pharmacie de Lille. — Sont nommés professeurs : MM. A. Béchamp (chimie organique), Schmidt (chimie minérale), J. Béchamp (chimie analytique), Chautard (physique), Wintrebert (physique médicale), l'abbé Boulay (botanique).

REVUE DES TRAVAUX DE PHARMACIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'élémi ; par M. E. Buri (1). — L'élémi contient deux éléments principaux : l'amyrine, qui en constitue la plus grande partie, et la bryoïdine.

L'amyrine existe à l'état de prismes microscopiques dans l'élémi. Quand on traite, à froid, l'élémi par de l'alcool à 90 p. 100, l'amyrine reste indissoute; pour l'obtenir pure et incolore, on la fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant. Elle se dépose de ses solutions alcooliques bouillantes en aiguilles biréfringentes, qui s'agrégent fréquemment pour former des boules d'un éclat soyeux. Elle fond à 177° et se maintient liquide au-dessous de son point de fusion. Insoluble dans l'eau, même bouillante, elle est très-soluble dans l'alcool bouillant et s'en sépare presque entièrement pendant le refroidissement. Elle se dissout dans l'éther et surtout dans le chloroforme et le sulfure de carbone. L'alcool à 92,5 p. 100 bouillant n'en retient (après plusieurs semaines de repos à la température de 16°) que 3,49 à 3,64 p. 100 de son poids. En moyenne, une partie d'amyrine se dissout dans 27,57 parties

(1) *Neues Repert. für Pharm.*, 1876, p. 193.

d'alcool à 92,5 à la temperature de 16°; les solutions alcooliques d'amyrine sont neutres au papier de tournesol. L'amyrine ne se dissout pas dans les solutions aqueuses d'alcali caustique, même bouillantes. L'acide sulfurique concentré dissout l'amyrine en prenant une couleur orangée; l'eau en sépare une masse brune.

La solution alcoolique d'amyrine dévie à droite le plan du rayon de lumière polarisée. Une solution alcoolique à 3,5 p. 100, dont la densité était 0,8255 à la température de 16°, donnait 4° 1/2 de déviation dans un tube de 20 centimètres (lumière du sodium, appareil de Wild).

L'amyrine n'est pas volatile dans la vapeur d'eau sous la pression atmosphérique. Si on la chauffe dans une cornue, elle fond et une très-petite partie se sublime, en même temps qu'elle commence à se décomposer. A la température de 200°, il passe quelques gouttes d'un liquide huileux de couleur jaune; puis la température s'élève rapidement, le contenu de la cornue entre en ébullition, mais ce qui distille garde toujours une consistance épaisse. Plus tard, la portion volatilisée se condense dans le col de la cornue, et, si la panse de la cornue est portée au rouge, il s'élève une vapeur dense qui se dépose dans le col sous la forme d'une poudre jaune.

Si l'on chauffe doucement l'amyrine en n'opérant que sur une mince épaisseur, on parvient à la sublimer en aiguilles fines qui s'entrelacent à la façon des toiles d'araignées; ce produit fond à 177°; il n'est qu'une faible portion de la matière soumise à l'expérience, car la plus grande partie se décompose. Sublimée ou cristallisée dans l'alcool, l'amyrine contient 83,8 de carbone, 11,73 d'hydrogène et 4,47 p. 100 d'oxygène; ces nombres, qui s'éloignent peu de ceux des analyses, correspondent à la formule $C^{50}H^{40}, H^2O^2 = (C^{10}H^8)^5, H^2O^2$, qui indique un hydrate de térébène.

Chauffée à 150° dans un tube de verre fermé aux deux bouts avec quatre fois son poids d'acide acétique anhydre, l'amyrine perd une molécule d'eau et donne de l'acétylamyrine. Ce corps apparaît en petites lames micacées que le microscope montre formées de petites tables; il fond à 198° et se solidifie un peu au-dessous de ce chiffre. L'acétylamyrine est bien moins soluble

dans l'alcool que l'amyrine ; à la température de 18°, elle exige environ 680 parties d'alcool pour se dissoudre.

Le brome réagit vivement sur l'amyrine solide ; il se dégage de l'acide bromhydrique et il reste une masse verdâtre. Une solution alcoolique d'amyrine, saturée à froid, additionnée d'un excès de brome, donne, au bout de quelques minutes, un dépôt jaune que l'on peut faire cristalliser dans l'alcool bouillant. Le produit pur est incolore, confusément cristallin, fusible sans décomposition, mais décomposable vers 130° ; il se décompose déjà partiellement dans l'alcool bouillant. L'analyse de ce corps rend probables les deux réactions ci-dessous :

$$8(C^{50}H^{42}O^{2}) + 30Br = 5(C^{80}H^{63}Br3O^{2}) + 15HBr + 3H^{2}O^{2}$$
$$8(C^{50}H^{42}O^{2}) + 20Br = 5(C^{80}H^{65}Br3O^{2}) + 5HBr + 3H^{2}O^{2}.$$

M. Buri pense que l'amyrine et l'icacine décrite par MM. Stenhouse et Groves (1) sont deux substances très-voisines par leur composition ; l'icacine fond à 175° et l'amyrine à 177°. Si l'on adopte pour l'icacine la formule $C^{90}H^{74}O^{2} = (C^{10}H^{8})^{9} + H^{2}O^{2}$, au lieu de celle $C^{92}H^{76}O^{2}$, on est conduit à la série suivante :

Huile essentielle.	$(C^{10}H^{8})^{2}$
Icacine.	$(C^{10}H^{8})^{9} + H^{2}O^{2}$
Elémine ou amyrine.	$(C^{10}H^{8})^{5} + H^{2}O^{2}$
Bryoïdine.	$(C^{10}H^{8})^{5} + 3H^{2}O^{2}$.

Ces rapports avaient été soupçonnés déjà par M. Fluckiger.

Sur les sels de pilocarpine ; par M. W. GERRARD (2). — L'azotate de pilocarpine est soluble dans l'eau ; l'alcool bouillant le dissout aisément, mais, à froid, il n'en garde qu'une minime proportion ; ce sel s'en sépare à l'état de houppes cristallines d'un blanc de neige. L'azotate de pilocarpine est insoluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone. Le chlorhydrate de pilocarpine est soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, insoluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Le phosphate de pilocarpine est soluble dans l'eau, l'alcool froid le dissout peu, l'alcool bouillant le dissout en beaucoup plus grande quantité et le dépose en refroidissant à l'état de tables brillantes, insolubles dans l'éther, le chloroforme,

(1) Voir ce recueil, numéro d'août 1876, 4e série, t. XXIV, p. 181.
(2) *Pharmaceutical Journal*, sept. 1876, p. 255.

la benzine et le sulfure de carbone. L'acétate de pilocarpine est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, la benzine et l'éther, et insoluble dans le sulfure de carbone. Le bromhydrate est soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, insoluble dans le sulfure de carbone. En raison de leur plus grande stabilité, le phosphate et l'azotate méritent la préférence dans les applications pharmaceutiques. La formule $C^{46}H^{34}Az^{4}O^{8} + 4\,H^{2}O^{2}$ est attribuée par M. Kingzett à la pilocarpine.

Sur la non-identité de la cholétéline et de l'hydrobilirubine (L. Liebermann) (1).

La bilirubine donne l'hydrobilirubine par réduction (au moyen d'un amalgame de sodium) et la cholétéline par oxydation. L'hydrobilirubine se rencontre d'ailleurs dans l'urine; on a émis l'idée qu'elle ne différait pas de la cholétéline; les expériences de M. Liebermann établissent le contraire. En faisant agir de l'amalgame de sodium sur la bilirubine, M. Liebermann a obtenu de l'hydrobilirubine (95,1 p. 100); il n'a retiré par oxydation de la bilirubine que 72,1 p. 100 de cholétéline. Ces deux produits offrent les caractères différentiels suivants :

Hydrobilirubine.	*Cholétéline.*
1. Raie d'absorption du spectre entre les lignes b — F de Fraünhofer. Elle disparaît par une addition d'ammoniaque, pour apparaître de nouveau en se déplaçant vers le rouge par une addition minime de chlorure de zinc à sa solution ammoniacale.	1. Pas de raie d'absorption, mais seulement une coloration plus foncée qui s'étend de l'espace qu'occupe la ligne de l'hydrobilirubine au violet.
2. Sa solution ammoniacale contenant du chlorure de zinc est fluorescente.	2. Ni absorption de raie ni fluorescence de la solution ammoniacale par une addition de chlorure de zinc.
3. La solution acide est de couleur rouge rosé.	3. La solution acide n'a pas la couleur rouge rosé.
4. L'addition d'un alcali à la solution acide la fait passer de la couleur rouge jaune foncé au jaune clair, et réciproquement.	4. Les solutions acides sont de couleur jaune clair, une addition d'alcali les fait passer au brun foncé.
5 A l'état de poudre sèche elle est d'un brun foncé.	5. Sa poudre sèche est d'un jaune brun clair.

Il n'y a donc pas identité de ces deux matières.

---

(1) *Pfluger's Archiv für Physiologie.*

D'ailleurs on peut convertir la cholételine en hydrobilirubine en faisant agir sur elle l'amalgame de sodium, et transformer l'hydrobilirubine en cholételine par l'action d'un mélange d'azotate de potasse et d'acide sulfurique.

C. Méhu.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Nicotine, conine et spartéine, leur préparation; par M. W. Kirchmann (1). — On humecte du tabac avec une solution de carbonate de soude, et l'on en remplit un vase de fer. Celui-ci porte deux tubulures; l'une d'elles donne passage à un tube de verre qui se rend au fond du vase, dans la seconde tubulure s'engage un tube bien ajusté. A l'exception des ouvertures qui donnent passage aux tubes, ce vase est hermétiquement clos. L'appareil installé dans un bain d'eau bouillante, on fait arriver un courant d'acide carbonique par le tube qui plonge au fond de l'appareil, et l'on reçoit les vapeurs qui se dégagent par l'autre tubulure dans un mélange d'alcool et d'acide sulfurique dilué. En activant le passage de l'acide carbonique, on recueille une combinaison absolument incolore de nicotine et d'acide sulfurique.

Pour en extraire la nicotine, on étend la liqueur sulfurique avec de l'eau de baryte, on l'évapore à siccité et l'on enlève la nicotine du résidu au moyen de l'éther.

En ajoutant de l'hydrate d'alumine à une solution déjà concentrée de sulfate de nicotine avec excès d'acide sulfurique, on a obtenu de beaux cristaux octaédriques qui paraissent être de l'alun de nicotine. Ces cristaux d'alun de nicotine pourraient servir à obtenir de la nicotine pure avec facilité.

Sur l'aricine; par M. O. Hesse (2). — De nouvelles recher-

(1) *Archiv der Pharm.*, sept. 1876.

(2) *Journal of the chemical Society*, sept. 1876, d'après *Liebig's Annalen*, t. CLXXXI, p. 58.

ches ont conduit M. Hesse à regarder l'aricine et la cinchovatine comme de la chinchonidine plus ou moins pure.

M. Hesse considère l'écorce vraie de quinquina de Cusco de Wiggers (*China de Cusco vera*) comme identique à celle qui a donné l'aricine à Pelletier et Corriol; il en a extrait de la cinchonine, un peu de cinchonidine, et une base amorphe. D'autres écorces n'ont fourni que de la cinchonine et des traces de quinidine. Une écorce venue de France contenait de la cinchonidine.

La cinchovatine préparée par Winckler et examinée par M. Hesse forme avec l'acide sulfurique une combinaison cristallisée en prismes blancs ténus, dont la composition est celle de la cinchonidine; elle fond à 208° (non corrigé) et donne la rotation $(\alpha)_D = -107°,25$; la cinchonidine pure fond à 205° (non corrigé) et donne la rotation $(\alpha)_D = -106°,89$ dans les mêmes conditions.

Le chlorhydrate, le sulfate et la combinaison du chlorhydrate avec le bichlorure de platine se comportent vis-à-vis de la lumière polarisée et des réactifs comme les sels correspondants de la cinchonidine. La cinchovatine de Wiggers ne donne pas la fluorescence bleue quand on la dissout dans l'acide sulfurique dilué.

Le sulfate d'aricine du commerce est une masse cristalline constituée principalement par de très-petites aiguilles, contenant des sulfates de quinine et de cinchonine qu'accompagne une trace de substance résineuse. La base, en très-petits cristaux, donne à l'analyse des chiffres qui correspondent à ceux de la cinchonidine; elle fond à 205°, elle donne la rotation $(\alpha)_D = -107°,25$, son sulfate a la composition

$$(C^{40}H^{24}Az^2O^2)^2H^2SO^8,3H^2O^2;$$

au contact de l'eau phéniquée et du sel de Seignette, elle produit des sels correspondants de cinchonidine. Aussi M. Hesse conclut-il que l'aricine est la cinchovatine sont de la cinchonidine plus ou moins pure (1). C. Méhu.

---

(1) Lire sur ce sujet ce recueil; 4e série, 1875, t. XXII, p. 230, et 1873, t. XVIII, p. 77.

Action des chlorures de cyanogène gazeux et solide sur l'alcool cuminique; par M. Spica (1). — L'auteur a fait passer, pendant deux heures, dans 10 grammes d'alcool cuminique un courant modéré de chlorure de cyanogène gazeux fourni par le chlorure liquéfié; il chauffa doucement, et puis il laissa reposer pendant plusieurs heures. La masse demi-solide contenait des cristaux en aiguilles et une matière huileuse. N'ayant pas pu séparer ces deux substances par les dissolvants, il soumit le mélange à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. La partie huileuse passa à la distillation, et l'on trouva dans le ballon une substance cristallisée en belles aiguilles. On la purifia en la faisant cristalliser de nouveau dans l'eau bouillante. Elle a pour formule $2C^{20}H^{12}H^{2}O^{2} + C^{2}AzCl$.

Ce composé se présente sous la forme de beaux cristaux prismatiques très-fins et d'apparence soyeuse. Il est peu soluble dans l'eau froide et beaucoup plus soluble à chaud. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther, fond à 88-89° et se volatilise au-dessus de 200°.

La partie huileuse distillée à l'aide de la vapeur d'eau a été desséchée sur du chlorure de calcium fondu et divisée en trois parties par des distillations fractionnées : 1° La première portion bouillant de 220 à 240°, formée en grande partie d'une substance huileuse contenant du chlore, était probablement de l'éther cuminochlorhydrique. 2° La seconde portion bouillant de 240 à 260° était presque entièrement composée d'alcool cuminique non attaqué. 3° Enfin un résidu qui, traité par l'eau d'abord, puis par l'alcool, donna des cristaux, mais en si petite quantité qu'on ne put pas en déterminer la nature.

Sur un nouveau réactif de la morphine; par le professeur Selmi (2). — La morphine extraite des viscères dans les cas de médecine légale contient des matières étrangères qu'il est quelquefois impossible de séparer. Dans ce cas elle ne se colore pas en jaune-rouge par l'acide nitrique et en bleu par le perchlorure de fer. Elle réduit l'acide iodique en rouge

(1) *Gazzetta chimica italiana*, 1875.

(2) *Gazzetta chimica italiana*, 1875, p. 395.

brun, mais il importe de remarquer que les matières extractives des viscères, solubles dans l'alcool amylique, donnent lieu à la même réduction. Ce caractère, si important, pourrait donc tromper l'expert.

M. Selmi pense que l'acide iodhydrique ioduré est un réactif plus certain que les autres pour reconnaître la morphine dans les conditions qu'on vient d'indiquer. Cet acide forme, en effet, avec cet alcaloïde, des cristaux tellement caractéristiques et définis qu'ils suffiraient presque pour reconnaître la morphine. Il convient cependant de faire remarquer que pour obtenir ce résultat, il est nécessaire que la morphine soit séparée des matières extractives.

L'acide acétique cristallisable peut être utilement employé à la recherche de cet alcaloïde. Pour cela on agite pendant un quart d'heure un mélange de cet acide et de minium finement pulvérisé, on filtre le liquide, on en verse une goutte sur une lame de verre placée sur une feuille de papier blanc et l'on y ajoute deux ou trois gouttes de solution aqueuse d'acétate de morphine; on fait dessécher chaque fois à une douce chaleur. On obtient ainsi une petite tache ronde, formée par l'acétate desséché de morphine. Elle présente d'abord une légère teinte jaune qui passe peu à peu au jaune vif, puis au jaune rouge. Au fur et à mesure que l'acide acétique s'évapore, la teinte jaune devient violacée et prend une couleur lie de vin.

Les autres alcaloïdes de l'opium ne donnent pas ces réactions.

POGGIALE.

Sur la présence dans le règne végétal de ferments diastasiques et susceptibles de transformer les matières albuminoïdes en peptones; par M. von GORUP-BESANEZ (1). — **Même sujet**; par MM. von GORUP-BESANEZ et H. WILL (2). — On sait que sous l'influence simultanée des acides libres et de la pepsine, ou, ce qui est à peu près la même chose, sous l'influence du suc gastrique, les matières albuminoïdes se transforment en des

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1478, et VIII, p. 1510.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 673.

produits différents pour les diverses substances protéiques, mais assez analogues entre eux ; on distingue ces produits sous le non générique de *peptones*. Les peptones, encore fort peu connues au point de vue chimique, jouent cependant un rôle considérable dans les phénomènes de la digestion.

La propriété de transformer les matières protéiques en peptones n'appartient pas seulement aux sucs de l'estomac. M. von Gorup a pu en effet extraire des semences de vesce un ferment qui possède simultanément les propriétés de la diastase et celles de la pepsine, qui transforme rapidement l'amidon en glucose et la fibrine ou l'albumine en peptones. Ce ferment peut être obtenu en concassant les semences, les recouvrant d'alcool à 96 centièmes, laissant macérer quarante-huit heures, filtrant la liqueur, et desséchant le résidu solide à une douce chaleur : ce dernier, pulvérisé et traité par la glycérine sirupeuse, donne après quarante-huit heures de contact un liquide qui, filtré et versé goutte à goutte dans un mélange de huit parties d'alcool pour une d'éther, laisse déposer lentement un précipité floconneux. Ce précipité peut être purifié par redissolution dans la glycérine et précipitation nouvelle au moyen de l'alcool éthéré.

En ajoutant quelques gouttes d'une dissolution dans l'eau ou dans la glycérine de la matière ainsi obtenue à de l'empois d'amidon, ce dernier se trouve transformé en glucose après deux ou trois heures de contact à la température ordinaire. C'est là une action analogue à celle que produit la diastase. Mais il y a plus. Lorsqu'on fait digérer de la fibrine du sang avec de l'acide chlorhydrique très-étendu et une petite quantité du ferment en question, on la voit se dissoudre peu à peu ; en quelques minutes la surface des flocons de fibrine s'altère et après une heure ou deux la dissolution est complète, le liquide offrant dès lors tous les caractères des peptones. L'albumine est transformée aussi, mais beaucoup moins rapidement.

Les semences de *Cannabis indica*, de *Linum usitatissimum* et l'orge germée, soumises au même traitement, ont fourni des ferments analogues au précédent. Il n'en a pas été de même avec les semences du *Lupinus albus* et de *Secale cornutum*.

L'observation de ce fait, digne d'attention puisqu'il conduit à reconnaître l'existence dans les végétaux de ferments analogues,

au moins par les rôles qu'ils jouent, à ceux qui effectuent dans les animaux des actes physiologiques d'une importance capitale, a acquis un intérêt tout spécial par les récentes publications des illustres naturalistes anglais Darwin et Hooker sur les plantes carnivores. MM. von Gorup et Will ont été amenés, en effet, par ces publications, à rechercher si les liquides que sécrètent les plantes carnivores, liquides ayant la propriété de dissoudre, de digérer les insectes et les matières animales, ne renfermeraient pas quelque ferment analogue aux précédents et auxquels ils devraient leurs propriétés. Ils ont étudié surtout le liquide fourni par les *Nepenthes phyllamphora* et *N. gracilis.*

Ce liquide, d'apparence un peu variable avec les échantillons, possède une très-faible réaction acide. Un flocon de fibrine gélatineuse et légèrement acide qu'on y introduit à la température de 40° se dissout dans l'espace de trois quarts d'heure à une heure. A une température plus basse, la dissolution est plus lente. L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué($\frac{1}{500}$) accélère beaucoup la dissolution, qui est alors complète en un quart d'heure. En opérant comparativement avec de la pepsine retirée de l'estomac d'un porc, les réactions n'étaient ni plus rapides ni plus nettes qu'avec le liquide des Nepenthes. L'albumine et la viande sont dissoutes moins facilement et moins complétement que la fibrine. Dans tous les cas les solutions sont formées par des peptones. D'autre part le liquide du Nepenthes n'a pas la propriété de saccharifier l'amidon.

La fibrine absolument neutre introduite dans le liquide du Nepenthes ne se dissout pas même après vingt-quatre heures de contact; si alors on ajoute une trace excessivement faible d'acide, la dissolution s'effectue. MM. Ress et Will ayant observé que la sécrétion du *Drosera rotondifolia*, autre plante carnivore, est chargée d'acide formique et d'une petite quantité d'un autre acide gras (propionique ou butyrique), les auteurs ont essayé l'action de l'acide formique très-dilué sur le mélange de liquide du Nepenthes et de fibrine; l'action a été très-remarquable, l'acide formique détermine la dissolution à peu près instantanée. Les acides acétique et propionique agissent un peu, les acides citrique et malique agissent beaucoup, moins cependant que l'acide formique. La plante au repos fournit,

avons-nous dit, un liquide neutre; lorsque ses glandes sont excitées par un insecte ou par tout autre corps étranger, elle fournit un liquide acide, très-actif sans addition d'un acide étranger.

Le manque de matière première a interrompu pour quelque temps les expériences des auteurs.

Putréfaction produite par les bactéries en présence des nitrates alcalins; par M. E. Meusel (1). — **Réduction des nitrates par les infusoires**; par M. T. L. Phipson (2). — **Même sujet**; par M. E. Griessmayer (3). — M. Meusel a établi que les nitrites qu'on trouve en dissolution dans l'eau ne proviennent pas exclusivement, comme on l'a cru, de l'oxydation de l'ammoniaque, mais bien de la réduction des nitrates par les bactéries. De l'eau ne contenant pas de substance azotée autre que des nitrates, donne au bout de quelque temps les réactions des nitrites, et des bactéries peuvent y être observées au microscope; cette réduction est empêchée ou arrêtée par la présence des agents antiseptiques, phénol, acide salicylique, acide benzoïque, etc. Dans de l'eau pure ne contenant qu'un peu de nitrate alcalin, si l'on introduit quelques bactéries, il n'y a pas réduction du nitrate; mais si l'on ajoute certaines matières organiques, du sucre par exemple, les nitrites apparaissent bientôt. D'autre part, si l'on introduit de l'eau pure additionnée de nitrate et de sucre dans un ballon à col effilé et contourné, dans l'appareil de M. Pasteur, en un mot, et si l'on porte à l'ébullition quelque temps, les bactéries étant détruites, il n'y a pas de réduction même après plusieurs semaines.

Les bactéries sont donc des agents de transmission de l'oxygène même quand il est engagé dans des combinaisons chimiques.

M. Phipson a observé qu'une solution extrêmement étendue de permanganate de potasse est réduite par les bactéries qui cependant ne tardent pas à y périr. Ayant répété les expériences

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1214.
(2) *Chemical News*, t. XXXIV, n° 870.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 835.

de M. Meusel avec de l'eau renfermant un excès de nitrate, les bactéries ont été rapidement tuées.

M. Meusel ayant tiré de ses observations cette conclusion que les nitrates sont utiles comme engrais non pas seulement par leur azote, mais encore par l'oxygène qu'ils peuvent donner aux infusoires, et au moyen duquel ces derniers détruisent certains composés, M. Phipson a fait des expériences comparatives sur un pré en répandant le même poids d'azote sur une même surface tantôt à l'état de sulfate d'ammoniaque, tantôt à l'état de nitrate de soude : les résultats furent identiques dans les deux cas comme effet fertilisant, mais l'action du nitrate de soude se manifesta comme beaucoup plus rapide. Ce fait est conforme à la théorie de M. Cloez, d'après laquelle les plantes n'absorbent l'azote qu'à l'état de composé oxydé, les composés ammoniacaux se trouvant préalablement brûlés dans le sol.

M. Griessmayer a fait de son côté quelques observations du même genre. Ayant traité des feuilles par de l'eau distillée, il a constaté que cette eau donnait quelques-unes des réactions de l'ozone, bleuissait la teinture de gaïac, décolorait le permanganate de potasse, mais ne donnait pas les autres. De plus elle réduisait la liqueur de Fehling ainsi que les solutions alcalines d'indigo, et cependant ne renfermait pas de glucose puisqu'elle n'agissait pas sur les sels de bismuth alcalins. Les réactions observées étaient dues à la présence des bactéries.

Déjà en 1868 Schönbein avait signalé la transformation des nitrates en nitrites sous l'influence des infusoires (1), mais les dernières recherches montrent que le nombre des réactions réductrices que ces petits êtres peuvent effectuer est assez étendu ; c'est là un fait qu'il est nécessaire de ne pas perdre de vue puisqu'il peut entraîner des erreurs considérables en analyse.

E. Jungfleisch.

---

(1) *Erdmanns Journal*, t. CV, p. 208.

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES AUTEURS CITÉS DANS LES TOMES XXIII ET XXIV

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

B

D

E

F

G

H

J

K

L

M

U

V

W

Y

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LES TOMES XXIII ET XXIV

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

S

T

U

Le Gérant : Georges MASSON.

3768. Paris.— Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26.




UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06525 5559